

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 8 日
Date of Application:

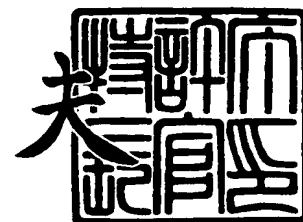
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 9 0 0 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 7 9 0 0 9]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 5 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-06030
【提出日】 平成16年 3月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 8/00
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会
社内
 【氏名】 加納 丈嘉
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会
社内
 【氏名】 川村 浩一
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079049
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中島 淳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100084995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加藤 和詳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100085279
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西元 勝一
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099025
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福田 浩志
 【電話番号】 03-3357-5171
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-115984
 【出願日】 平成15年 4月21日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-129150
 【出願日】 平成15年 5月 7日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-179442
 【出願日】 平成15年 6月24日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006839
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1

・【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800120

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域又は非生成領域に色材を付着させる工程と、を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層表面に極性基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成する工程と、
該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法。

【請求項 4】

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に、重合性基と極性基とを有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法。

【請求項 5】

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は放射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成する工程と、

該親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法。

【請求項 6】

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層表面に極性基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成する工程と、
該グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【請求項 7】

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に、重合性基と極性基とを有する化合物を接触させ、画像様にエネルギー

を付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【請求項 8】

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は放射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域からなるパターンを形成する工程と、

該親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【請求項 9】

前記導電性素材を吸着させる工程後に、該導電性素材を 50～500℃の範囲で加熱する加熱工程を更に有することを特徴とする請求項 6～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 10】

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーを用いて形成された重合開始層と、該重合開始層表面に直接化学結合したグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンと、が形成されてなることを特徴とするパターン形成材料。

【請求項 11】

前記側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーが、更に、側鎖に架橋性基を有するポリマーであることを特徴とする請求項 10 に記載のパターン形成材料。

【請求項 12】

前記重合開始層が、前記側鎖に架橋性基を有するポリマーを熱による架橋反応により架橋して形成されることを特徴とする請求項 11 に記載のパターン形成材料。

【請求項 13】

前記グラフトポリマー生成領域が親水性又は疎水性を示し、かつ、前記非生成領域の親・疎水性が当該生成領域と異なることを特徴とする請求項 10～請求項 12 のいずれか 1 項に記載のパターン形成材料。

【請求項 14】

前記グラフトポリマー生成領域に物質を付与してなることを特徴とする請求項 10～請求項 13 のいずれか 1 項に記載のパターン形成材料。

【請求項 15】

前記物質が色材であることを特徴とする請求項 14 に記載のパターン形成材料。

【請求項 16】

前記物質が微粒子であることを特徴とする請求項 14 に記載のパターン形成材料。

【請求項 17】

前記物質が導電性素材であることを特徴とする請求項 14 に記載のパターン形成材料。

【請求項 18】

前記グラフトポリマー生成領域がパターン状のエネルギー付与により形成されてなることを特徴とする請求項 10～請求項 17 のいずれか 1 項に記載のパターン形成材料。

【請求項 19】

支持体に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーを含有する重合開始層上に、該重合開始層表面に直接化学結合したグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを有し、該グラフトポリマー生成領域が親水性又は疎水性を示し、かつ、前記非生成領域の親・疎水性が当該生成領域と異なることを特徴とする平版印刷版。

【書類名】明細書

【発明の名称】パターン形成方法、画像形成方法、微粒子吸着パターン形成方法、導電性パターン形成方法、パターン形成材料、及び平版印刷版

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターン形成方法、またその応用としての、種々の機能性を有する物質をパターン状に付着させる画像形成方法、微粒子吸着パターン形成方法、導電性パターン形成方法、更には、パターン形成方法により作製されるパターン形成材料、平版印刷版に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、種々の分野において、微細なパターンを形成する技術が注目されている。中でも、微細な親／疎水性パターン形成方法が着目されており、このような親／疎水性パターンの形成方法としては、例えば、表面に凸状パターンを有するスタンプを成形し、該凸部に疎水性分子を付着させた後、該疎水性分子を基板に転写し、また、転写されていない部分に親水性分子を付着させることで、親／疎水性領域からなるパターンを形成する技術が知られている（例えば、特許文献1参照。）。このようにして作製された親／疎水性パターンは、各種機能デバイス、DNAチップなどに有用である。しかしながら、この技術によれば、微細で緻密なパターンを形成することはできるが、特殊な材料を用いる必要があり、かつ、大面積の画像形成などへの応用が困難であった。

【0003】

そこで、大面積の画像形成への応用に関する技術としては、疎水的な基板の全面に親水性のグラフト重合体からなる親水性層を形成させた後、レーザー露光により画像様に基板表面から親水性層をアブレーションにより除去することで、親水性層と疎水的な基板表面とからなるパターン（画像部及び非画像部）が形成される方法が知られている（例えば、特許文献2参照。）。この方法によれば、パターンの転写の工程を必要としないため、作製された親／疎水性パターンにインキと水を付着させて、大面積の平版印刷版材料として使用することができる。しかしながら、この親／疎水性パターン形成方法は、親水性層を除去するのに高エネルギーを要するため高価な高出力レーザーが必要であり、更に、形成された画像の画質や解像度も満足のいくものではなかった。

【0004】

この課題に対し、より低エネルギーでパターンを形成する方法としては、1. ポリスチレン膜をγ線を用いて架橋を架ける、2. スチレンユニット部をクロロメチル化する、3. ジチオカーバメートを膜表面に結合させ、膜表面に光重合開始剤を結合させる、4. モノマー溶液に浸漬し、画像様に活性光線を当てる、という工程を経てグラフトポリマーの生成部と非生成部とを形成し、親／疎水パターンを作成する方法が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。しかしながら、この手法では、親／疎水性パターンを形成するために4工程も必要で、作業が煩雑であるという問題点があった。

【0005】

親／疎水性パターンの応用技術として、微粒子をパターン状に配列する技術がある。微粒子の配列技術は、触媒、記録材料、センサー、電子デバイス、光デバイス等の材料の高表面積化、高解像度化、並びに高密度化等の高機能化を図る上で重要な技術であり、その研究が盛んに行われている。

例えば、微粒子の液状分散媒体を基材上に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力を用いて微粒子を凝集させる微粒子の凝集形成方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。この方法によれば、微粒子の層を規則正しく凝集させて一様に並べることは可能になったが、所望の領域に微粒子をパターン状に配列させることは困難である。

【0006】

また、微粒子をパターン状に配列させる技術としては、TiO₂のような酸化物基板の

表面をパターン状に光照射し、表面に親疎水性パターンを作製し、そのパターンに応じて微粒子を配列させる方法が知られている（例えば、特許文献4参照。）。この方法によれば、微粒子のパターンを作製することは可能であるが、微粒子は単に物理的に付着しているだけで固定化されていないために剥がれ易く、各種デバイスとしての用途には不適であった。また、微粒子が付着したパターン以外の部分にも粒子が付着する傾向があり、パターン以外の部分に粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法が求められていた。

【0007】

微粒子をパターン状に並べるその他の手法としては、G. M. Whitesidesらのマイクロスタンプを用いたパターン状微粒子積層方法が知られている（例えば、非特許文献2参照）。確かに、この方法によれば、サブミクロンサイズのポリマー微粒子を秩序よく集積することができ、また、パターン以外の部分には微粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法を提供しうるものである。しかし、この方法は操作が難しく、秩序正しい粒子積層体を作製するには溶媒蒸発速度のコントロールが必要であり、簡便に粒子積層体を作製できるものではなかった。また、作製できる面積が小さく、大面積の作製には適した方法ではなかった。更に、この方法においても、パターン状に積層した微粒子と基材との間の吸着強度は弱く、実用化の観点からは、微粒子と基材との間の高い吸着強度が求められていた。

【0008】

一方、電化製品の小型化に伴い導電性材料（導電性パターン）の細線化が求められている。代表的な導電性材料の作成方法としては、絶縁体上に真空蒸着などの公知の方法により形成された薄膜の導電性材料を設け、それをレジスト処理し、パターン露光により予め作成したレジストの一部を除去し、その後、エッチング処理を行い所望のパターンを形成するものであり、少なくとも4つの工程を必要とし、ウェットエッチング処理する場合には、その廃液の処理工程も必要となるため、複雑な工程を取らざるを得なかった。

【0009】

そこで、近年、導電性パターン形成方法として、基板上に金属超微粒子を含有する金属ペーストをインクジェットにて描画する方法が開発されている（例えば、特許文献5参照。）。しかし、この手法では、インクジェットによる描画のため、数ミクロンオーダーの微細パターンが作製できず、また、数十ミクロンオーダーのパターンは作製可能であるが金属ペーストの粘度が低く、積層が難しいため、導通が不安定であるなど、導電性微細パターンの作製上、大きな問題点があった。また、描画した導電性層は、基板上に設置されているだけであるため、基板と導電性層との間の密着性に関しても問題があった。

【特許文献1】特開2002-283530公報

【特許文献2】特開平11-119413号公報

【特許文献3】第2828374号公報

【特許文献4】特開2002-273209号公報

【特許文献5】特開2002-324966号公報

【非特許文献1】松田 武久等著“Langmuir 15巻”1999年、5560頁～5566頁

【非特許文献2】E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, 「Advanced Materials」, 第8巻, Wiley Interscience, 1996年, 245頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで、上記問題点を考慮してなされた本発明の目的は、以下の通りである。

本発明の目的は、特殊な材料や化合物、また、高エネルギーを必要とすることなく、簡易な方法で、広範囲に応用可能な微細で鮮明なパターンを形成することのできるパターン形成方法を提供することにある。また、このパターン形成方法を応用した画像形成方法や、パターン形成材料、平版印刷版を提供することも目的とする。

・本発明の他の目的は、微粒子吸着パターンに関しては、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、支持体上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、導電性パターンに関しては、導電性素材の密着性が高く、高解像度で、断線がなく導通が安定している微細なパターンが得られ、応用範囲の広い、導電性パターンの形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、鋭意検討した結果、下記に示す手段により上記目的が達成されることを見いだし本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明のパターン形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0013】

また、本発明の画像形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域又は非生成領域に色材を付着させる工程と、を有することを特徴とする。

【0014】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層表面に極性基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成する工程と、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする。

【0015】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法の好ましい第1の態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に、重合性基と極性基とを有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする。

【0016】

なお、上記の本発明の微粒子吸着パターン形成方法（好ましい第1の態様も含む）において、極性基としては、微粒子との親和性や吸着性の観点から、イオン性基であることが好ましい。

【0017】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法の好ましい第2の態様は、支持体上に、側鎖に重

合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は輻射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成する工程と、

該親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする。

【0018】

本発明の導電性パターン形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層表面に極性基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成する工程と、
該グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする。

【0019】

本発明の導電性パターン形成方法の好ましい第1の態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に、重合性基と極性基とを有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする。

【0020】

本発明の導電性パターン形成方法の好ましい第2の態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は輻射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域からなるパターンを形成する工程と、

該親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする。

【0021】

上記の本発明の導電性パターン形成方法（好ましい態様も含む）は、前記導電性素材を吸着させる工程後に、該導電性素材を50～500℃の範囲で加熱する加熱工程を更に有することが好ましい。

【0022】

ここで、上述のパターン形成方法、画像形成方法、微粒子吸着パターン形成方法、及び導電性パターン形成方法のいずれにおいても、重合開始層を形成する工程は、架橋反応により固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。また、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0023】

本発明のパターン形成材料は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーを用いて形成された重合開始層と、該重合開始層表面に直接化学結合したグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンと、が形成されてなることを特徴とする。

・【0024】

本発明のパターン形成材料において、前記側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーが、更に、側鎖に架橋性基を有することが好ましい。更に、この側鎖に架橋性基を有するポリマーを熱による架橋反応により架橋して重合開始層が形成されることがより好ましい態様である。このように、重合開始層は、ポリマーを架橋反応により固定化することで形成することが可能となる。なお、架橋反応により固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることも好ましく、また、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることがより好ましい。

【0025】

また、本発明のパターン形成材料において、前記グラフトポリマー生成領域が親水性又は疎水性を示し、かつ、前記非生成領域の親・疎水性が当該生成領域と異なることが好ましい。このように、グラフトポリマー生成領域と、非生成領域と、の親・疎水性が互いに異なることから、後述のように、グラフトポリマー生成領域に物質を付与させる際に、非生成領域に物質が付与されることを抑制し、物質の付与の正確性が向上する。

【0026】

更に、本発明のパターン形成材料においては、グラフトポリマー生成領域に物質を付与してなることを特徴とする。

ここで、前記グラフトポリマー生成領域に付与される物質により、本発明のパターン形成材料は、種々の応用が可能となる。

まず、前記グラフトポリマー生成領域に付与される物質が色材である場合、本発明のパターン形成材料は、大面積にも対応可能な、先鋭度が高く、着色領域の均一性に優れた画像形成材料に適用することができる。

また、前記グラフトポリマー生成領域に付与される物質が微粒子である場合、本発明のパターン形成材料は、微粒子が所望の領域に均一にかつ強固に付着した微粒子吸着パターン材料に適用することができる。

更に、前記グラフトポリマー生成領域に付与される物質が導電性材料である場合、本発明のパターン形成材料は、導電性素材の密着性が高く、高解像度で、断線がなく導通が安定している導電性パターン材料に適用することができる。

なお、本発明のパターン形成材料においては、上記のように、細密なパターンを形成するために、グラフトポリマー生成領域がパターン状のエネルギー付与により形成されてなることが好ましい。

【0027】

加えて、このようなパターン形成材料の応用例としては平版印刷版がある。本発明の平版印刷版は、支持体に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーを含有する重合開始層上に、該重合開始層表面に直接化学結合したグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを有し、該グラフトポリマー生成領域が親水性又は疎水性を示し、かつ、前記非生成領域の親・疎水性が当該生成領域と異なることを特徴とする。

【0028】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推測される。

本発明によれば、重合開始層は、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる、若しくは、側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーを含有してなる。いずれの場合にも、重合開始層中の重合開始能を有する官能基はポリマー鎖にペンダントされているため、重合開始層表面に、グラフトポリマーの生成工程（グラフト重合）に用いる化合物（例えば、モノマー）を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出することを防止することができる。その結果、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられ、重合開始層表面には直接結合したグラフトポリマーのみが画像様に生成されることになる。

そのため、本発明のパターン形成方法及びパターン形成材料によれば、上述の重合開始

層表面に直接グラフトポリマーを生成させるという、簡易な操作で、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成することができる。

【0029】

また、本発明のパターン形成方法及びパターン形成材料によれば、グラフトポリマー生成領域と、非生成領域、つまり重合開始層が露出した領域と、によりパターンが形成される。特に、グラフトポリマーはポリマー鎖の片末端が重合開始層に結合しているが、他の末端は固定されず自由度が高いため、運動性が優れており、その自由度の高い特性により、そのグラフトポリマーから発現される物性は、重合開始層が露出した領域とは、異なるものとなり、グラフトポリマー生成領域と非生成領域との間に明確な境界を付与することができると思われる。従って、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンは、緻密さや精細さを求められるような、種々の用途に応用することが容易になる。

【0030】

特に、本発明のパターン形成方法により形成されたグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンに、色材を付着させる工程を有する本発明の画像形成方法では、グラフトポリマー生成領域又は非生成領域に選択的に色材が付着することとなる。特に、本発明の画像形成方法において、グラフトポリマーに色材を付着させる場合には、かかる色材が強固に吸着し、かつ、グラフトポリマーと重合開始層との結合も強固であり、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーが副生しないことから、画像の耐久性が良好なものとなる。

【0031】

本発明のパターン形成方法及び本発明のパターン形成材料によれば、例えば、疎水性の重合開始層表面に、優れた親水性を有するグラフトポリマーを生成させる場合、グラフトポリマー生成領域が親水性領域となり、非生成領域（重合開始層の露出部分）が疎水性領域となる、親／疎水性パターンを形成することができる。このように親水性領域がグラフトポリマーからなる場合、運動性の優れたグラフトポリマーの特性により、優れた親水性が発現されるため、形成された親／疎水性パターンは、親水性領域と疎水性領域（重合開始層表面）との性質の差が特に大きくなり、親水性領域と疎水性領域との間に明確な境界を付与することができると思われる。従って、得られた親／疎水性パターンは、平版印刷版として応用することができる。この場合、疎水性領域（画像部）にはインクが、親水性領域（非画像部）には湿し水が正確に付着し、高画質・高解像度の印刷物を得ることが可能となる。特に、親水性領域がグラフトポリマー生成領域からなるため、その優れた親水性により、非画像部の汚れが防止され、より高品質の印刷物を得ることができる。

なお、親水性の重合開始層表面に、疎水性を有するグラフトポリマーを生成して、親／疎水性パターンを形成し、グラフトポリマー生成領域を画像部、重合開始層の露出部分を非画像部とすることもできる。ここで、上述のように、重合開始層表面には、該重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーが副生しないことから、グラフトポリマー生成領域からなる非画像部又は画像部の耐久性は良好なものとなる。

【0032】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法としては、重合開始層上に生成するグラフトポリマーは特定の物性を有する微粒子と相互作用を形成し、該特定の物性を有する微粒子に対して強い吸着性を示すものと考えられる。本発明においては、この特性を利用することで、グラフトポリマーに特定の物性を有する微粒子を、高密度に、配列・吸着することが可能となり、微粒子が有する各種の優れた機能を生かした微粒子吸着パターンを形成することができる。

また、本発明の微粒子吸着パターン形成方法においても、上述した重合開始層を形成する工程を有するため、所定の領域において、重合開始層に直接化学結合しているグラフトポリマーのみが生成することになる。そして、このようなグラフトポリマーに微粒子を吸着させるため、微粒子が付着した後に磨耗などの機械的な操作が加えられた場合であっても、微粒子吸着パターンがグラフトポリマーごと支持体から剥離してしまうことがなく、微粒子の密着性が更に向上した強固な微粒子吸着パターンを得ることができるものと考え

られる。

【0033】

本発明の導電パターン形成方法としては、上述した重合開始層を形成する工程を有するため、所定の領域において、重合開始層に直接化学結合しているグラフトポリマーのみが生成することになる。そして、生成したグラフトポリマーに導電性素材を吸着させるため、導電性素材が付着した後に磨耗などの機械的な操作が加えられた場合であっても、導電性素材吸着パターンがグラフトポリマーごと支持体から剥離してしまうことがなく、導電性素材の密着性が向上した強固な導電性パターン（導電性素材吸着パターン）を得ることができるものと考えられる。

また、ここで得られた導電性素材吸着パターンに対し、導電性素材の吸着密度が十分高い場合には、そのまま優れた導電性を発現するが、導電性素材を吸着させる工程後に、加熱工程を実施することで、更なる導電性の向上を図ることができる。これは、加熱により導電性素材同士の融着がおり、導電性素材間の密着性が向上するとともに、導電性素材間の空隙が減少するためと推定される。

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、特殊な材料や化合物、また、高エネルギーを必要とすることなく、簡易な方法で、広範囲に応用可能な微細で鮮明なパターンを形成することのできるパターン形成方法を提供することができる。また、このパターン形成方法を応用した画像形成方法や、パターン形成材料、平版印刷版を提供することができる。

また、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、支持体上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法を提供することができる。

更に、導電性素材の密着性が高く、高解像度で、断線がなく導通が安定している微細なパターンが得られ、応用範囲の広い導電性パターンの形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

《パターン形成方法及び画像形成方法》

まず、本発明のパターン形成方法、及び画像形成方法について、詳細に説明する。

本発明のパターン形成方法及び画像形成方法は、（１）支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程（以下、「重合開始層形成工程」と称する。）と、（２）該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程（以下、「パターン形成工程」と称する。）と、を有する。

また、本発明の画像形成方法においては、上述の（１）重合開始層形成工程、及び（２）パターン形成工程に加え、更に、（３）グラフトポリマー生成領域又は非生成領域に色材を付着させる工程（以下、「色材付着工程」と称する。）を有することを特徴とする。

これらの各工程については、以下に、順に説明する。

【0036】

＜（１）重合開始層形成工程＞

まず、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける方法について説明する。

重合開始層を構成する、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー（以下、適宜、特定重合開始ポリマーと称する。）としては、重合開始能を有する官能基（以下、適宜、重合開始基と称する。）を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0037】

〔重合開始能を有する官能基を有する共重合成分〕

・特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、側鎖に、以下に示す重合開始能を有する構造が官能基としてペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) 活性エステル化合物、(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(k) ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記 (a) ~ (k) の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

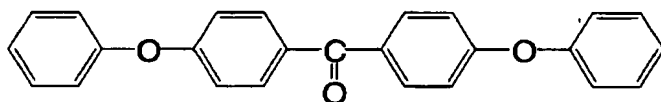
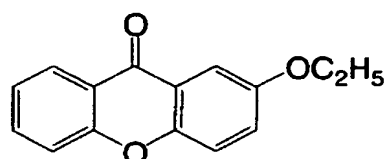
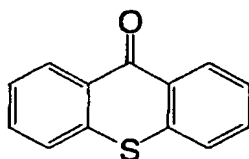
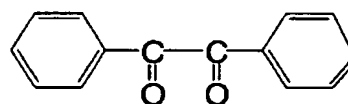
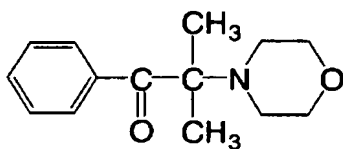
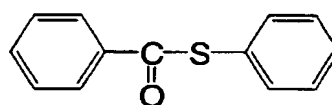
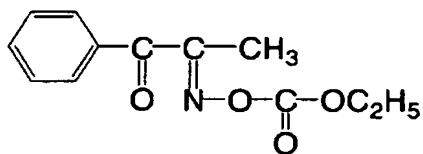
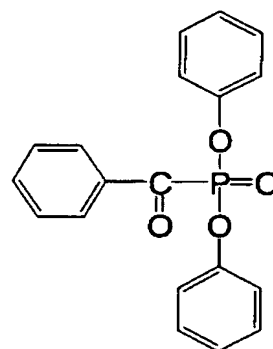
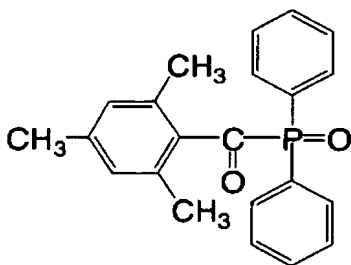
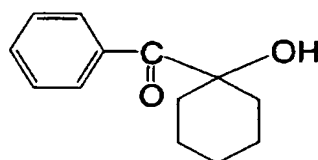
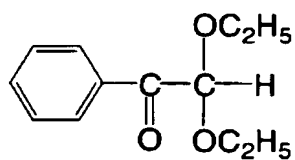
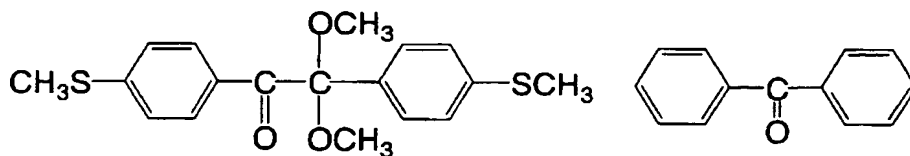
【0038】

(a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (a) 芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117 記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0039】

【化 1】



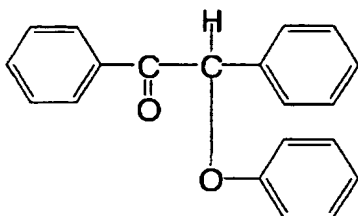
【 0 0 4 0 】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭47-6416記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

【化2】

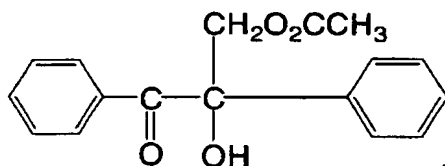


【0042】

特公昭47-22326記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0043】

【化3】

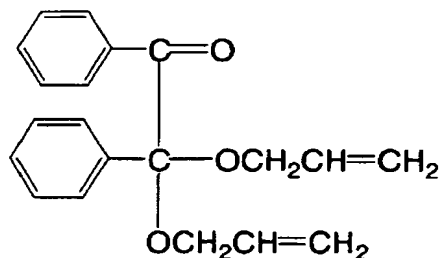


【0044】

特公昭47-23664記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0045】

【化4】

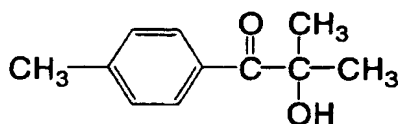


【0046】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0047】

【化5】

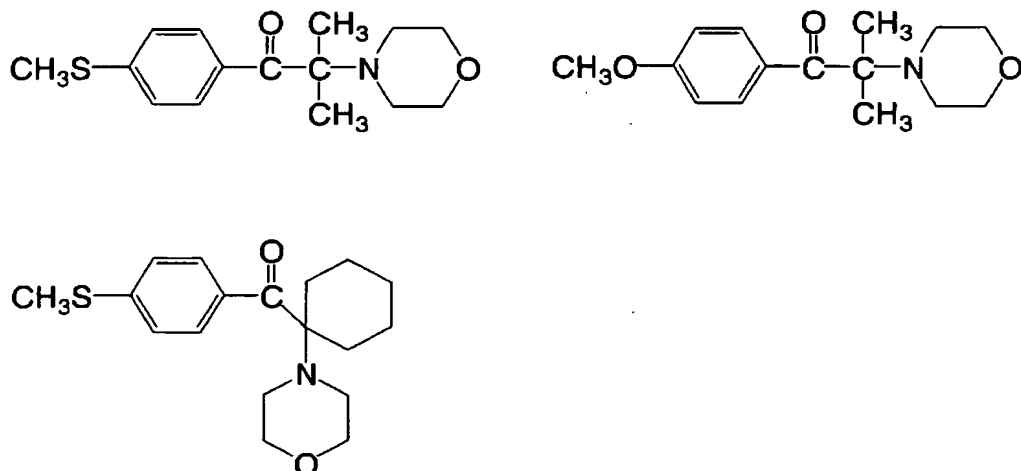


【0048】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0049】

【化6】

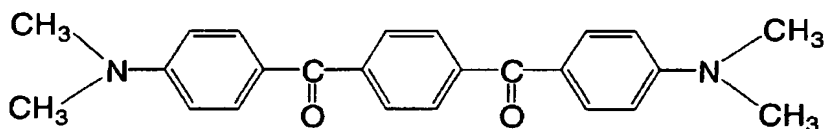


【0050】

特開平2-211452記載のp-ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0051】

【化7】

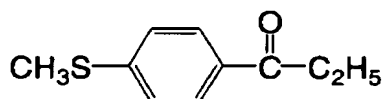


【0052】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0053】

【化8】

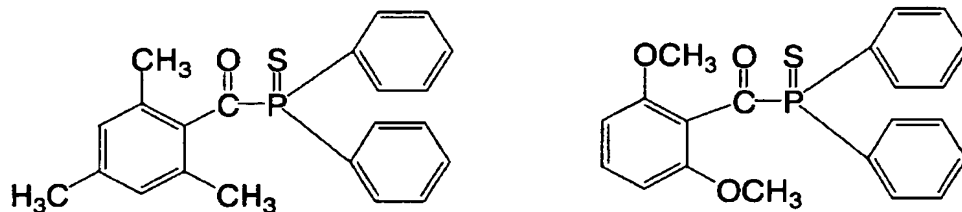


【0054】

特公平2-9597記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0055】

【化9】

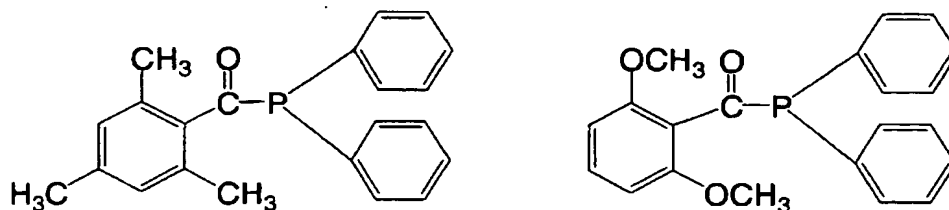


【0056】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0057】

【化10】



【0058】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることできる。

【0059】

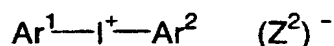
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(b) オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

【0060】

【化11】

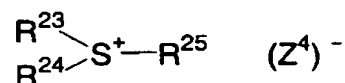
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0061】

一般式(1)中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0062】

一般式(2)中、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $(\text{Z}^3)^-$ は $(\text{Z}^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0063】

一般式(3)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 $(Z^4)^-$ は $(Z^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0064】

本発明において、好適に用いることのできる(b)オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0030]～[0033]、特開2001-305734号公報の段落番号[0048]～[0052]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号[0015]～[0046]に記載されたものなどを挙げることができる。

【0065】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(c)有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ヘキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタートルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート)等が挙げられる。

【0066】

これらの中でも、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3

, 3', 4', 4' - テトラ- (p-イソプロピルキミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

【0067】

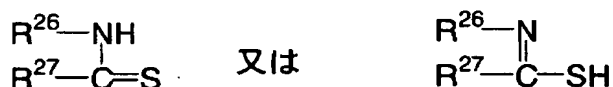
(d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0068】

【化12】

一般式 (4)



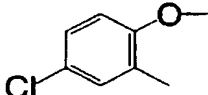
【0069】

(一般式 (4) 中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数1～4個のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6～10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 R^{27} は、好ましくは炭素原子数1～4個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0070】

【表 1】

No.	R ²⁶	R ²⁷
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

【0071】

(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(e)ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-プロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ク

ロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, o' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-トリフルオロメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0072】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンスルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0073】

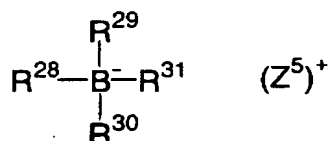
(g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

【0074】

【化13】

一般式 (5)



【0075】

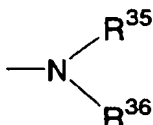
(一般式 (5) 中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも1つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 $(\text{Z}^5)^+$ はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。)

【0076】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1~18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば、-Cl、-Br など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は、水素原子、炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0077】

【化14】



【0078】

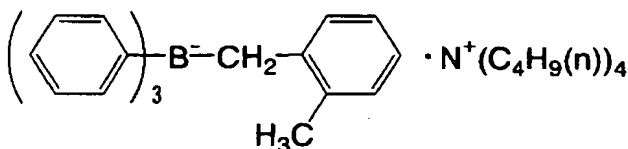
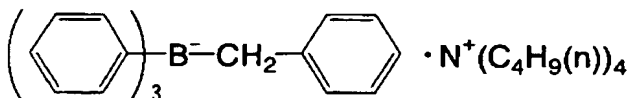
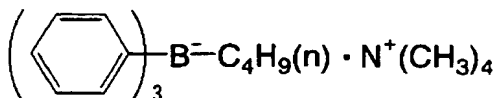
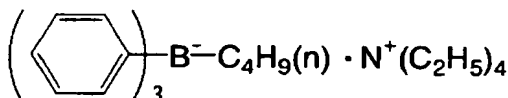
(式中、 R^{35} 、 R^{36} は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

【0079】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0080】

【化15】



【0081】

(h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(h)アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号並びに特公昭46-42363号記載のN-O

結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0082】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(i) 活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0083】

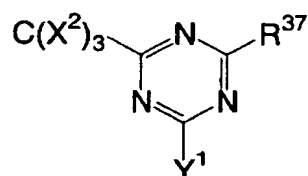
(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、下記一般式(6)から(12)のものを挙げることができる。

【0084】

【化16】

一般式(6)



【0085】

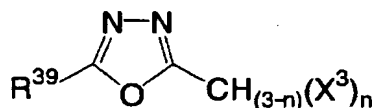
上記一般式(6)で表される化合物。

(一般式(6)中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH R^{38}$ 、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 R^{37} は $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0086】

【化17】

一般式(7)



【0087】

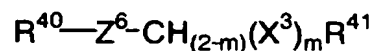
上記一般式(7)で表される化合物。

(一般式(7)中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は1~3の整数である。)

【0088】

【化18】

一般式(8)



【0089】

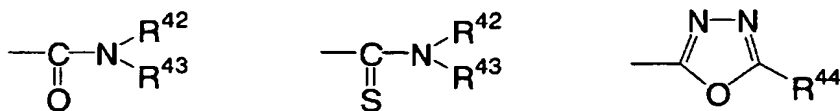
上記一般式(8)で表される化合物。

(一般式(8)中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。ま

た、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。)

【0090】

【化19】



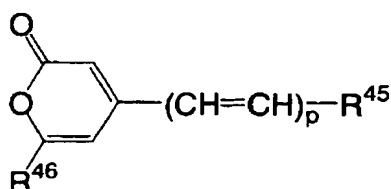
【0091】

(式中、 R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式(6)中の R^{38} と同じである。)

【0092】

【化20】

一般式(9)



【0093】

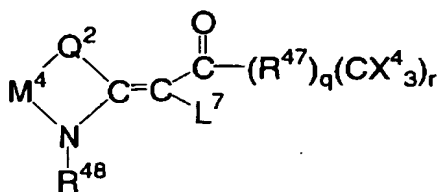
上記一般式(9)で表される化合物。

(一般式(9)中、 R^{45} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 R^{46} は炭素原子1~3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 p は1、2又は3である。)

【0094】

【化21】

一般式(10)



【0095】

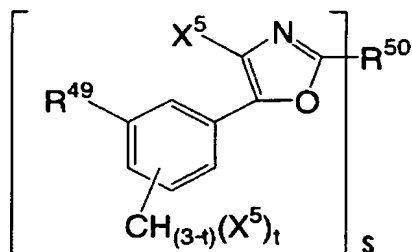
上記一般式(10)で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式(10)中、 L^7 は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコシアルキル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q=0$ 及び $r=1$ であるか又は $q=1$ 及び $r=1$ 又は2である。)

【0096】

【化22】

一般式(11)



【0097】

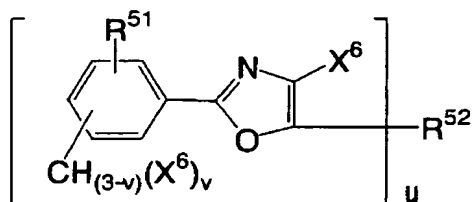
上記一般式(11)で表わされる4-ハロゲン-5-(ハロゲンメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式(11)中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は1~3の整数であり、 s は1~4の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $CH_3-tX^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 個の置換されていてもよい不飽和有機基である)

【0098】

【化23】

一般式(12)



【0099】

上記一般式(12)で表わされる2-(ハロゲンメチルフェニル)-4-ハロゲン-オキサゾール誘導体。

(一般式(12)中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は1~3の整数であり、 u は1~4の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $CH_3-vX^6_v$ 基であり、 R^{52} は u 個の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

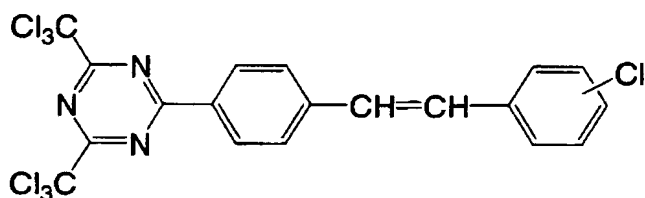
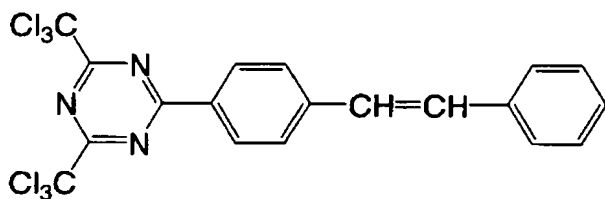
【0100】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924(1969)記載の化合物、例えば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α, α, β -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開

昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0101】

【化24】

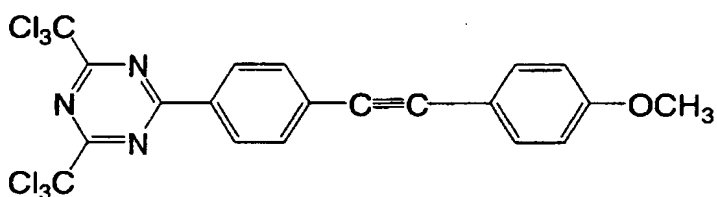
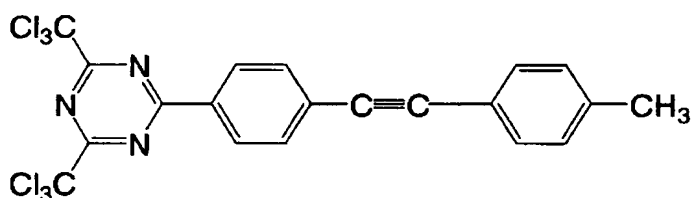
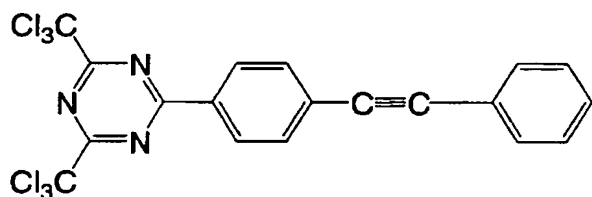


【0102】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0103】

【化25】

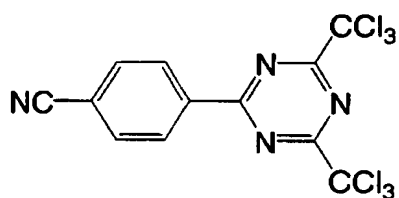
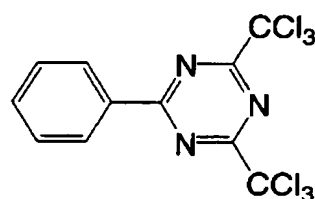
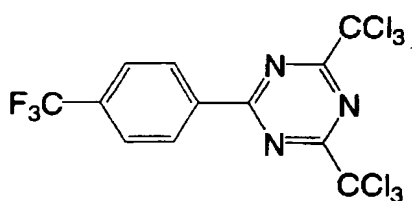


【0104】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0105】

【化26】

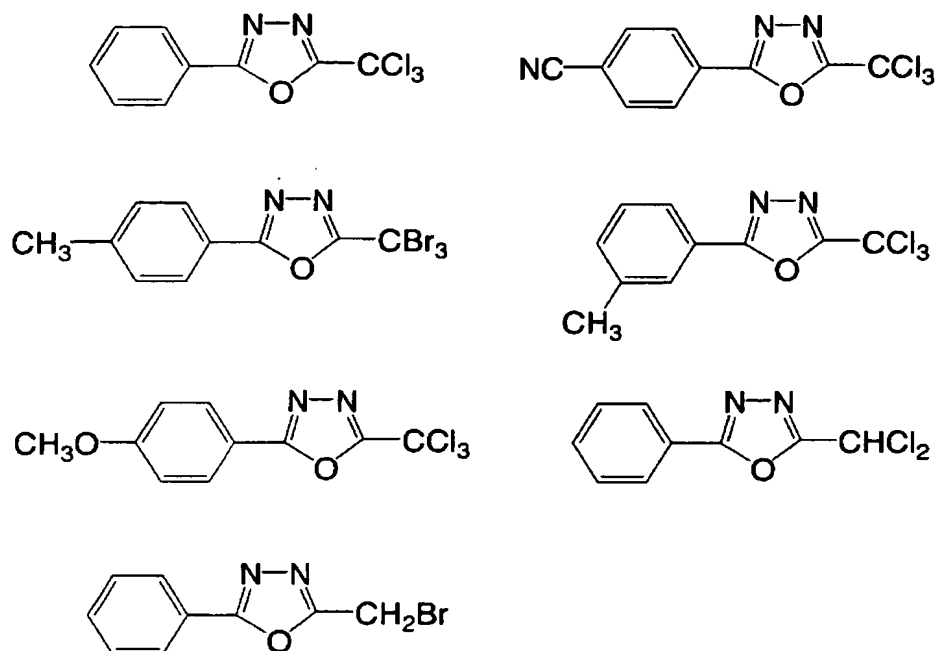


【0106】

或いは更に、M. P. Hutt、E. F. Elslager及びL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻(N o. 3)、第511頁以降(1970年)に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0107】

【化 27】



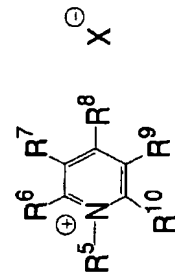
【0108】

(k) ピリジウム類化合物

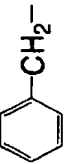
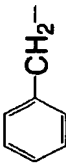
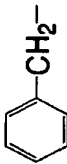
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (k) ピリジウム類化合物の例としては、例えば、特開 2001-305734 号公報に記載のピリジウム類化合物を挙げることができ、中でも、下記に示す構造であることがより好ましい。

【0109】

【表 2】



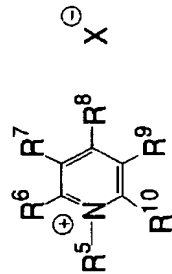
(E型)

	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{10}	X
II-45		H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	H	PF_6
II-46		Cl	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	H	TsO^*
II-47		H	CH_3	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	H	BF_4
II-48	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	H	H	PF_6
II-49	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	H	PF_6
II-50	CH_3	H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$	H	H	TsO^*
II-51	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	H	H	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph}$	H	PF_6



【0110】

【表 3】



(E型)

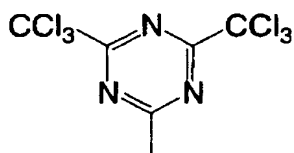
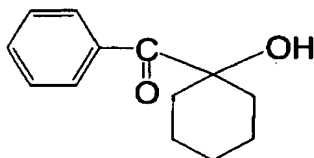
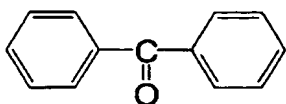
	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{10}	X
II-52		CH_3	H	H	$-CH_2-O-C(=O)-Ph$	H	PF_6
II-53		H	H	H	H	$-CH_2-O-C(=O)-Ph$	PF_6
II-54		H	H	$-O-C(=O)-Ph$	H	H	BF_4
II-55		H	H	H	H	$-CH_2-O-C(=O)-Ph$	PF_6
II-56		H	H	$-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-OCH_3$	H	H	PF_6
II-57		H	H	$-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-CF_3$	H	H	BF_4

【0111】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンドントされていることが好ましい。

【0112】

【化 28】



【0113】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0114】

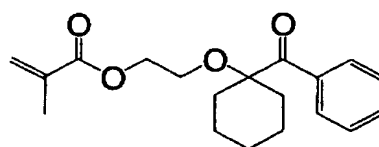
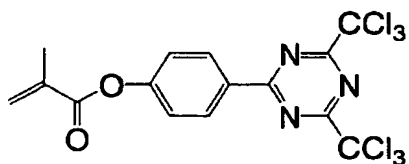
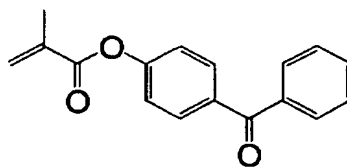
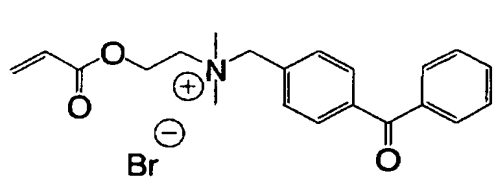
これらの重合開始能を有する構造がペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0115】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0116】

【化 29】



【0117】

〔架橋性基を有する共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）が側鎖にペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する

構造を有する。

【0118】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0119】

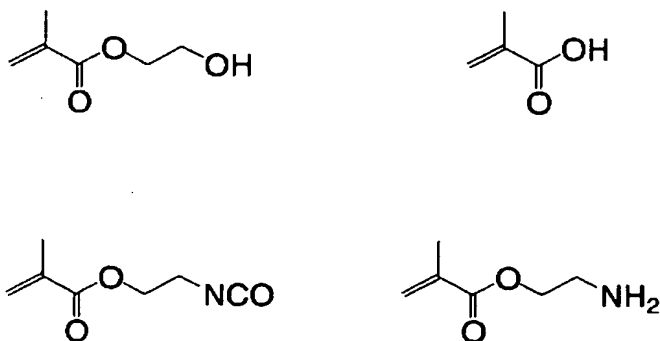
これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のしやすさよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0120】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0121】

【化30】



【0122】

〔その他の共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーには、皮膜形成性、親／疎水性、溶剤溶解性、重合開始性などを調整するために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。重合性などを考慮すれば、好ましいのは、炭素数が1～20までのアルキル基がペンダントされた、アクリル、メタクリルモノマーが好ましい。またこの際、アルキル基はいかなる置換基で置換されていてもよい。

また、重合開始能を有する構造がベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系である場合には、その他の共重合成分として、イソプロピルメタクリレートを用いると、開始効率が上昇するため好ましい。

また、4級アンモニウム塩構造を有するモノマーを共重合すると、特定重合開始ポリマーを含む重合開始層の有機溶剤耐性が増加するので、好ましい。

また、特定重合開始ポリマーを含む重合開始層を親水性にするためには、第3の共重合成分としてメタクリル酸のような親水性基を含むモノマーを用いることが好ましい。

これらのその他の共重合成分としては、単独で使用してもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0123】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成分（A）と、架橋性基を有する共重合成分（B）と、第3の共重合成分（C）と、の共重合モル比としては、（A）が1モル%以上、かつ、（B）が10モル%以上、かつ、（C）が0モル%以上であることが好ましく、（A）が1～50モル%、かつ、（B）が10～70モ

ル%、かつ、(C)が1~70モル%であることが好ましく、グラフト重合反応や架橋反応後の重合開始層の膜性の観点から(A)が5~30モル%、かつ、(B)20~70モル%、かつ、(C)が1~70モル%であることがより好ましい。なお、ここに記載の共重合モル比は、第3の共重合成分(C)が複数ある場合には、その合計量を示す。

【0124】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、重合開始層のモノマー溶液への溶解性などの観点から、1万~1000万であることが好ましく、1万~500万であることがより好ましく、10万~100万であることが更に好ましい。

【0125】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。また、共重合体を合成するには、いかなる重合法をも用いることができるが、重合反応の簡便さの観点から、ラジカル重合反応を利用することが好ましい。

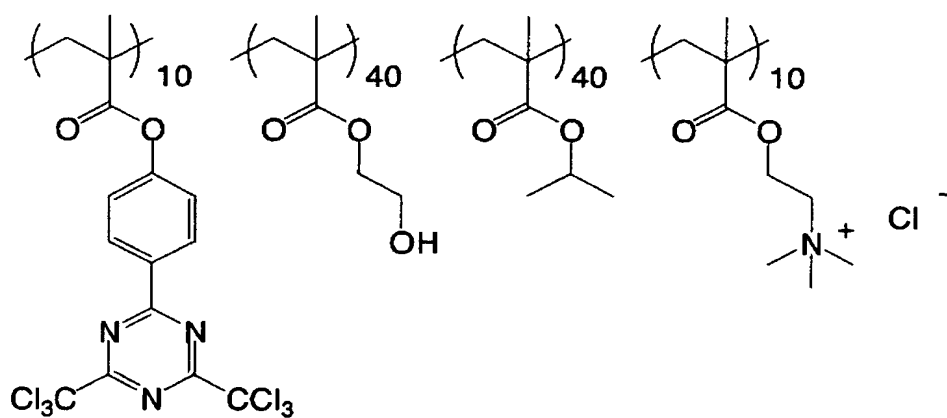
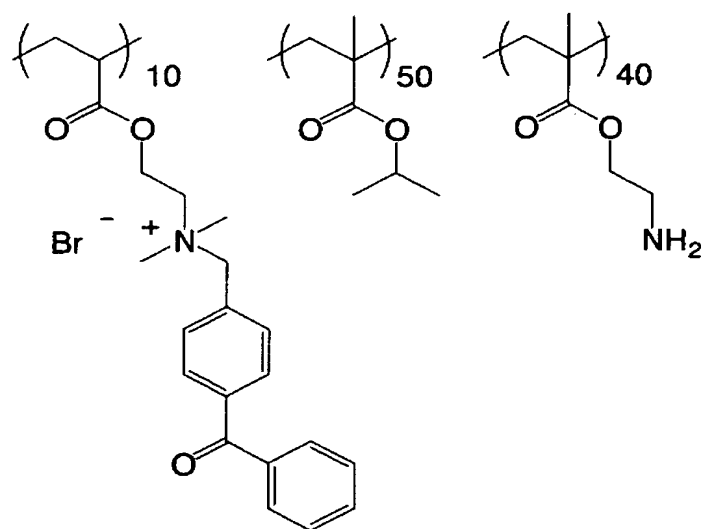
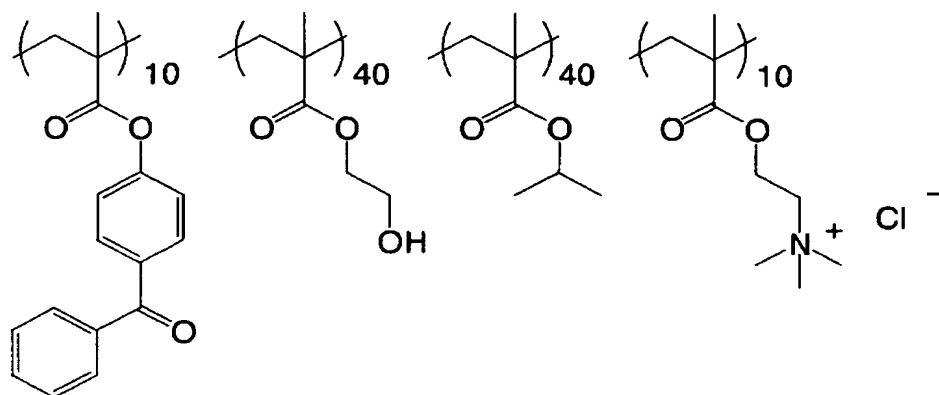
以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。また、重合開始基と架橋性基とを共に有する1つのモノマーユニットを重合して、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

【0126】

以下、本発明における特定重合開始ポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、具体例に付されている数値は、各繰り返し単位におけるモル共重合比を示す。

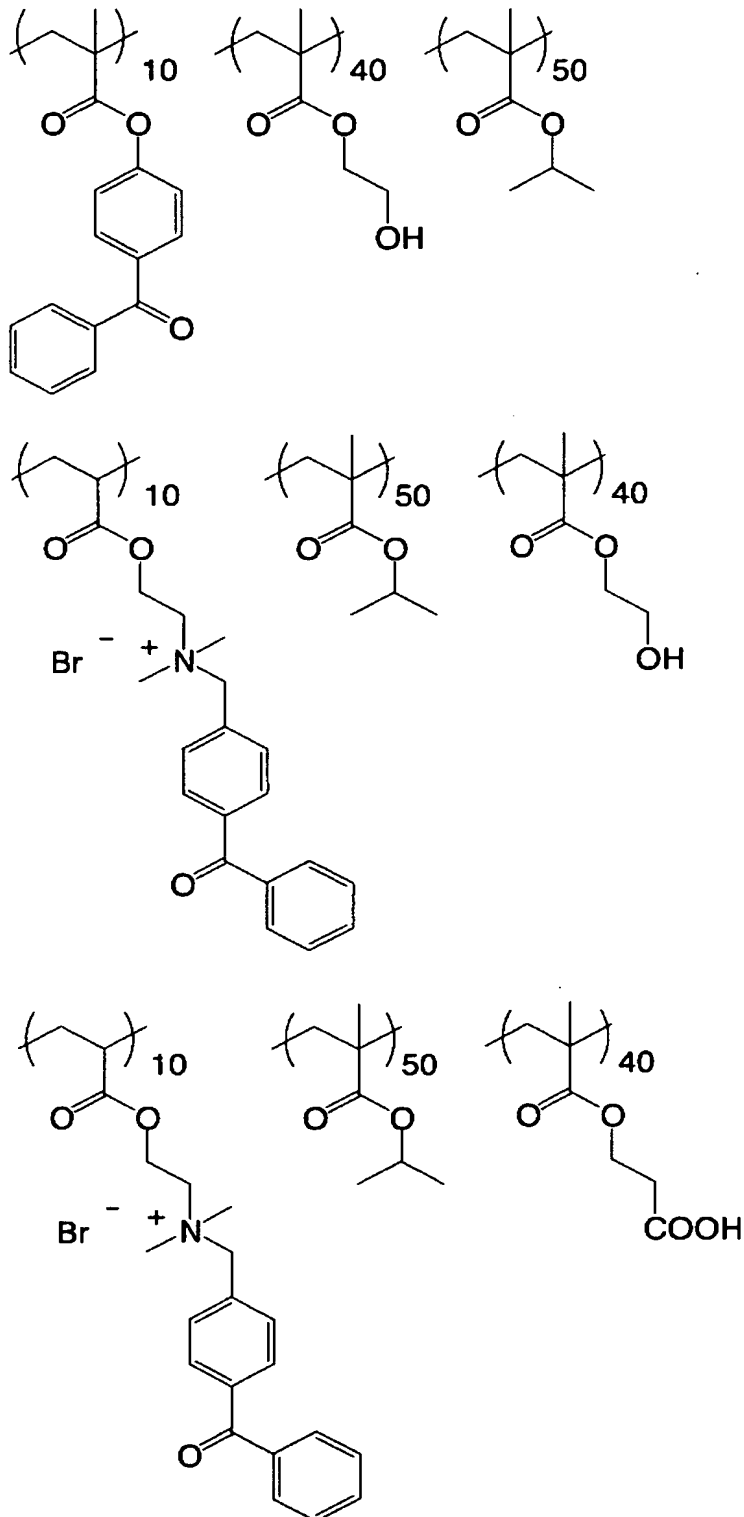
【0127】

【化 3 1】



【0 1 2 8】

【化 3 2】



【0129】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

上記の特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を用いる方法があり、中でも、架橋剤を用いる方法が好ましい。なお、架橋剤を用いる方法と特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を併用してもかまわない。

特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が

−NCOである場合、熱をかけることにより自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

【0130】

また、架橋剤を用いる方法に用いられる架橋剤としては、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものをを用いることができる。

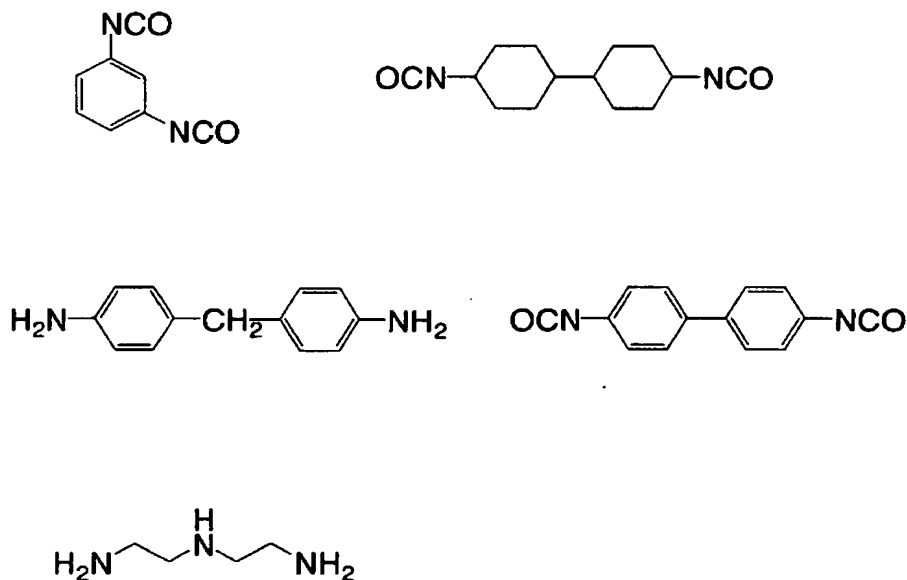
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = (−COOH, 多価アミン)、(−COOH, 多価アジリジン)、(−COOH, 多価イソシアネート)、(−COOH, 多価エポキシ)、(−NH₂, 多価イソシアネート)、(−NH₂, アルデヒド類)、(−NCO, 多価アミン)、(−NCO, 多価イソシアネート)、(−NCO, 多価アルコール)、(−NCO, 多価エポキシ)、(−OH, 多価アルコール)、(−OH, 多価ハロゲン化合物)、(−OH, 多価アミン)、(−OH, 酸無水物)が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = (−OH, 多価イソシアネート)が、更に好ましい組み合わせである。

【0131】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

【0132】

【化33】

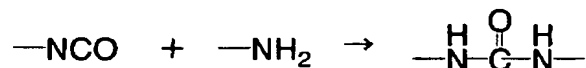
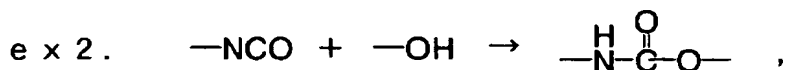
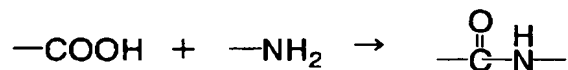
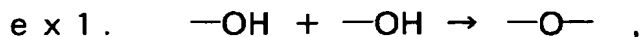


【0133】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。なお、この架橋反応時の加熱温度条件としては、50〜300℃の範囲であることが好ましく、50〜150℃の範囲であることがより好ましく、80℃〜150℃の範囲であることが更に好ましい。

【0134】

【化34】



【0135】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋度合、架橋剤の溶出性などの観点から、架橋性基のモル数に対して0.01～50当量であることが好ましく、0.01～10当量であることがより好ましく、0.5～3当量であることが更に好ましい。

【0136】

本発明においては、重合開始層の架橋反応として、上述した自己縮合反応、脱水反応、付加反応などをはじめとする公知の架橋反応を1つ用いてもよいし、2種以上の架橋反応を併用してもよい。例えば、自己縮合反応と、架橋剤を用いる架橋反応とを併用することで、より強固な架橋構造を有する重合開始層を形成することができる。

【0137】

〔支持体〕

本発明において、上記重合開始層が設けられる支持体には、特に制限はなく、寸度的に安定な板状物であり、必要な可撓性、強度、耐久性等を満たせばいずれのものも使用できるが、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

中でも、本発明に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、ポリエステルフィルムがより好ましい。更に、アルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムも好ましい。

【0138】

〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、上述の特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、塗布液を調製し、その塗布液を支持体上に塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。

【0139】

（溶媒）

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃～150℃程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモ

ノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0140】

重合開始層の塗布量は、グラフト重合性や膜性強度などの観点から、乾燥後の重量で、0.1～20 g/m²が好ましく、更に、1～15 g/m²が好ましい。

【0141】

本発明における重合開始層は、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる。かかる重合開始層の表面に、グラフトポリマーが生成することから、後述するグラフトポリマーの生成工程において、重合性基を有する化合物を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出することを防止することができる。また、かかる重合開始層は、通常のラジカルによる架橋反応のみならず、縮合反応や付加反応を積極的に利用することも可能であるため、より強固な架橋構造を得ることができる。その結果、重合開始層中の開始剤成分が溶出することをより効率良く防止することができ、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられ、重合開始層表面には直接結合したグラフトポリマーのみが画像様に生成されることになる。

【0142】

< (2) パターン形成工程 >

本工程において形成される、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンは、親/疎水性パターンであることが好ましい。このためには、グラフトポリマー生成領域及び非生成領域の親/疎水性が互いに逆の関係にあること、すなわち、疎水性を示す重合開始層を用いた場合には、親水性のグラフトポリマーが生成されることが必要であるし、親水性を示す重合開始層を用いた場合には、親水性のグラフトポリマーが生成されることが必要である。これらの中でも、通常は、重合開始層が疎水性を示すことが多いため、疎水性を示す重合開始層上に親水性のグラフトポリマーを生成させて、親/疎水性パターンを形成することが好ましい。

まず、重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させる方法を述べる。

【0143】

[グラフト重合]

本発明において、重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させる方法としては、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

なお、本発明におけるグラフトポリマーは、重合開始層中の高分子化合物鎖上に存在する活性種に、所望のポリマーを結合させてなるポリマーをも含むものである。

【0144】

本発明において、グラフト重合は、支持体上に設けられた重合開始層を、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面と重合性基を有する化合物（例えば、親水性モノマー）とを反応させることによりグラフトポリマーを生成させるものである。

【0145】

〔重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与〕

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に重合性基を有する化合物をグラフト重合させ得るエネルギーを付与できる方法であれば如何なるものであってもよく、具体的には、例えば、露光等の活性光線照射が、コスト、装置の簡易性の観点から好ましい。

エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250 nm以上800 nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、蛍光灯、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステン白熱ランプ、太陽光などが挙げられる。

活性光線の照射の所要時間は目的とするグラフトポリマーの生成密度及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

【0146】

以下、本発明におけるグラフト重合を用いたグラフトポリマーの生成について具体的に説明する。なお、ここでは、疎水性を示す重合開始層表面に、親水性化合物を用いて親水性を有するグラフトポリマーを生成して、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する方法について、例示的に述べる。

かかる親水性化合物を用いたグラフトポリマーの生成方法としては、具体的には、

1. 上述の重合開始層上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

2. 上述の重合開始層を備える支持体を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

とに大別される。

以下、重合性基を有する化合物として親水性化合物を用いた場合のグラフト重合によるグラフトポリマーの生成方法について詳細に説明する。

【0147】

「1. 重合開始層上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法」

この方法では、支持体上に形成された前記重合開始層（以下、下層を称する場合がある。）上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層（以下、適宜、単に上層と称する。）を配置し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、親水性層を形成するものである。

この方法で用いられる重合性基を有する親水性化合物としては、以下に示す、重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロモノマー、親水性モノマー等を用いることができ、また、これらを併用してもよい。なお、重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。

【0148】

（重合性基を有する親水性ポリマー）

上層に含まれる重合性基を有する親水性ポリマーとは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入されたラジカル重合性基含有親水性ポリマーを指し、このラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、重合性基を主鎖末端及び／又は側鎖に有することを要し、その双方に重合性基を有することが好ましい。以下、重合性基を（主鎖末端及び／又は側鎖に）有する親水性ポリマーを、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと称する。

【0149】

このようなラジカル重合性基含有親水性ポリマーは以下のようにして合成することができる。

合成方法としては、(a) 親水性モノマーとエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーを共重合する方法、(b) 親水性モノマーと二重結合前駆体を有するモノマーを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、(c) 親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法、が挙げられる。これらの中でも、特に好ましいのは、合成適性の観点から、親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法である。

【0150】

また、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの合成に用いられる親水性モノマーとしては、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール (メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール (メタ) アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどのカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基及びエーテル基などの親水性基を有するモノマーが挙げられる。

上層を構成するラジカル重合性基含有親水性ポリマーとしては、これらの親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られる親水性ホモポリマー若しくはコポリマーが挙げられる。

【0151】

(a) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合するエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、アリル基含有モノマーがあり、具体的には、アリル (メタ) アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

また、(b) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合する二重結合前駆体を有するモノマーとしては、2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ) エチルメタクリレートが挙げられる。

【0152】

更に、(c) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性ポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩と、水酸基及びエポキシ基などの官能基と、の反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、(メタ) アクリル酸、グリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル (メタ) アクリレートなど挙げられる。

【0153】

(親水性マクロモノマー)

また、上層に含まれるラジカル重合性基含有親水性ポリマーが、親水性マクロモノマーであってもよい。本発明において用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」(編集者 山下雄也) の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。

本発明で用いられる親水性マクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルステレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、(メタ) アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレ

ジオキジド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。また、ポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明におけるマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらの親水性マクロモノマーのうち有用なものの分子量は、250～10万の範囲で、特に好ましい範囲は400～3万である。

【0154】

また、上層の形成にあたって、上記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの他に、更に、親水性モノマーを添加してもよい。親水性モノマーを添加することにより、重合開始層と結合したラジカル重合性基含有親水性ポリマー（グラフト鎖）の側鎖の重合性基に、更に、親水性モノマーがグラフト重合することで、枝分かれ構造を有するグラフト鎖が形成される。重合開始層表面に生成したグラフトポリマーの側鎖に重合性基がある場合に、そこから、更に、重合性基を有する化合物（モノマー、マクロマー、ポリマーをも含む）がグラフト重合してグラフト鎖が生成し、グラフト鎖が枝分かれ構造を形成したものを指す。このような枝分かれ構造によれば、運動性が高い親水性グラフト鎖の形成密度、運動性ともに飛躍的に向上するため、更なる高い親水性が発現するものである。

この親水性モノマーの添加量は上層の全固形分に対し、塗布性の観点から、0～60重量%が好ましい。

【0155】

（親水性モノマー）

上層を形成する際、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用な、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離しうる酸性基を有するモノマーが挙げられるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

本発明において、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーとの併用に、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。

【0156】

例えば、（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン（メタ）アクリレート、3-スルホプロピレン（メタ）アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート若しくはそれらの塩、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-トリメチルアンモニウムプロピル（メタ）アクリレート、3-トリメチルアンモニウムプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N,N-トリメチル-N-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル）アンモニウムクロライド、などを使用することができる。また、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなども有用である。

なお、これらの親水性モノマーは、上述のラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用であるものとして説明したが、この親水性モノマーが上層中に単独で用いられ、グラフト重合により重合開始層に直接結合及び重合させてもよい。

【0157】

（上層組成物用溶剤）

本発明において上層形成用の組成物に使用する塗布溶剤は、上層の主成分である前記ラ

ジカル重合性基含有親水性ポリマーや親水性モノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0158】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0159】

上層の塗布量は、表面親水性や均一な塗膜の形成性などの観点から、固形分換算で0.1～10 g/m²であることが好ましく、特に1～5 g/m²であることが好ましい。

【0160】

「2. 上述の重合開始層を備える支持体を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合する方法」

この方法では、支持体上に形成された前記重合開始層を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、親水性層を形成するものである。

なお、この方法で用いられる重合性基を有する親水性化合物としては、上記1.の方法にて用いられた重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロマー、及び親水性モノマーを用いることができ、また、これらを併用してもよい。なお、重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。

【0161】

（重合性基を有する親水性化合物溶液用溶剤）

この重合性基を有する親水性化合物溶液に用いられる塗布溶剤は、重合性基を有する親水性化合物が溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0162】

また、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターンを形成する際、重合開始層が親水性を示す場合には、重合性基を有する化合物として疎水性化合物を用いて、疎水性にグラフトポリマーを生成することが必要である。かかる疎水性化合物としては、例えば、ブチルメタクリレートやイソプロピルメタクリレートなどのメタクリレートエステル類、（メタ）アクリル酸エステル、スチレンなどの疎水性モノマー、更には、これらのモノマーを用いた疎水性マクロマーや重合性基を有する疎水性ポリマーが用いられる。これら重合性基を有する疎水性化合物を用いたグラフトポリマーの生成方法としては、上述の親水性化合物を用いたグラフトポリマーの生成方法と同様の手法を用いることができる。

【0163】

上述のようにして生成したグラフトポリマーにより形成されるグラフト層の厚さは、グ

ラフトポリマー特有の優れた運動性の発現などの観点から、 $0.001 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。

【0164】

上述のようにして生成したグラフトポリマーは、重合開始層と直接結合しているものであるため、耐久性に優れたものとなる。

【0165】

上述した本発明のパターン形成方法によれば、重合開始層上に、グラフトポリマーを生成領域と非生成領域（重合開始層が露出した領域）とからなるパターンを形成することができる。グラフトポリマーは運動性が優れており、その自由度の高い特性により、そのグラフトポリマーから発現される物性は、重合開始層が露出した領域とは、異なるものとなり、グラフトポリマー生成領域と非生成領域との間に明確な境界を付与することができる。従って、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンは、緻密さや精細さを求められるような、種々の用途に応用することが容易になる。

特に、グラフトポリマー生成領域が親水性領域とからなる親／疎水性パターンを形成すると、親水性領域と疎水性領域との間に明確な境界を付与することができるため、この親／疎水性パターンも種々の用途に応用することが容易になる。

【0166】

< (3) 色材付着工程 >

本発明の画像形成方法においては、上述の(1)及び(2)工程に加え、(3)グラフトポリマー生成領域又は非生成領域に色材を付着させる工程を有することを特徴とする。

本工程において、上述の方法で得られたグラフトポリマー生成領域又は非生成領域に可視画像形成可能な色材を付着させることで可視画像が形成される。ここで、グラフトポリマー生成領域又は非生成領域に吸着させる色材は、可視画像を形成しうる物質であれば、無機化合物でも、有機化合物あってもよい。なお、可視像を形成しうる物質とは、可視波長領域に吸収を有する物質を指し、具体的には、例えば、有色の染料或いは顔料、光非透過性の各種顔料、金属微粒子などが挙げられる。

【0167】

また、上述の(1)及び(2)工程を経て形成されたグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンが親／疎水性パターンである場合には、その親水性又は疎水性領域を形成しているグラフトポリマーの性質により、付着させる色材を選択する必要がある。

【0168】

(親水性グラフトポリマーの極性基と色材との関係)

具体的には、親水性グラフトポリマーの親水性基がスルホン酸塩やカルボン酸塩などの負の電荷を有する場合、正の電荷を有する分子、例えば、カチオン染料などを吸着させることで可視画像を形成することができる。

このような画像形成に用い得るカチオン性の色材としては、カチオン染料やカチオン性に帯電させた無機顔料、金属微粒子及び表面にカチオン性の表面層を形成してなる被覆顔料、被覆金属微粒子などが挙げられる。

ここで、用い得るカチオン染料としては、公知の染料を色調や画像濃度などの目的に応じて適宜選択して使用することができる。このようなカチオン染料は前記スルホン酸基、カルボン酸基などの極性変換基である酸性基の機能により電気的にグラフトポリマーに引き寄せられ、グラフト層の表面のみならず内部へも浸透して最終的に酸性基と結合して画像が形成されるものと考えられる。この画像はイオン性の相互作用によるため、強固に吸着し、少ない染料で堅牢度の高い高濃度の画像が形成される。

【0169】

カチオン染料としては、具体的には、発色団の末端にアルキルアミノ、アラルキルアミノ結合を有する染料、スルホン酸アルキルアミド結合などの酸アミド結合を有する染料、カチオンを形成し得る基を有するアゾ染料、メチン染料、チアゾール・アゾ染料などの複素環化合物などが挙げられる。また、カチオン染料の骨格としては、トリフェニルメタン

、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどが挙げられ、このような染料は、例えば、「新染料化学」細田 豊著、技報堂、(1957年)の第316頁～322頁に詳述されている。

【0170】

他の画像形成機構として、例えば、親水性グラフトポリマーの親水性基がアンモニウム基などのカチオン性の電荷をもつ場合、負の電荷をもつ分子、例えば、酸性染料などを吸着して可視画像が形成される。

このような画像形成に用い得るアニオン性の色材としては、酸性染料やアニオン性に帯電させた無機顔料、金属微粒子及び表面にアニオン性の表面層を形成してなる被覆顔料、被覆金属微粒子などが挙げられる。

ここで、用い得る酸性染料としては、公知の染料を色調や画像濃度などの目的に応じて適宜選択して使用することができる。このような酸性染料としては、アゾ系、アントラキノ系、トリフェニルメタン系、キサンテン系、アジン、キノリンなどの染料が挙げられ、これらのいずれでも任意に用いることができる。具体的には、例えば、C. I. Acid Yellow 1、C. I. Acid Orange 33、C. I. Acid Red 80、C. I. Acid Violet 7、C. I. Acid Blue 93などが挙げられ、このような染料は、例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編、丸善、(1970年)の第392頁～471頁に詳述されている。

【0171】

可視画像の形成に用いられる色材は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の色調を得るため、予め複数の色材を混合して用いることもできる。

【0172】

色材を親水性領域又は疎水性領域に付着させる方法としては、色材分子を溶解又は分散させた液を、上述の(1)及び(2)の工程を経て得られた親／疎水性パターン上に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に親／疎水性パターンが形成された支持体を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の色材を供給し、所望の親水性領域又は疎水性領域との間に十分な付着がなされるために、溶液又は分散液と親水性領域又は疎水性領域との接触時間は、10秒から60分程度であることが好ましく、1分から20分程度であることが更に好ましい。

色材は、親／疎水性領域に付着し得る最大量付着されることが、画像の鮮鋭度、色調及び耐久性の点で好ましい。また、付着の効率からは、溶液、分散液の濃度は、少なくとも10～20質量%程度が好ましい。

【0173】

これらの色材の使用量は、画像形成機構やその目的に応じて適宜選択することができるが、イオン性の吸着により導入される場合には、一般的な画像形成材料に用いる発色材料、有色材料の使用量に比較して、少量で、高濃度、高鮮鋭度の画像を形成することができる。

【0174】

また、他の画像形成機構として、疎水性領域に、例えば、油性インクの如き疎水性の色材を付着させる方法が挙げられる。このような画像形成機構を用いる場合には、親水性を示す重合開始層と疎水性を有するグラフトポリマーとからなる親／疎水性パターンを用い、該グラフトポリマーの疎水性基の色材を付着させる方法や、疎水性を示す重合開始層と親水性を有するグラフトポリマーとからなる親／疎水性パターンを用い、親水性を有するグラフトポリマーが形成されていない疎水性領域表面(つまり、疎水性を示す重合開始層の露出面)に色材を付着させる方法のいずれかが適用できる。

【0175】

また、疎水性ポリマー含有する樹脂フィルムを支持体として用い、色材として、無機顔料や金属顔料などの光非透過性の材料を付着(吸着)させる、或いは、光透過性の有色染料を付着(吸着)させる、という画像形成機構を用いた場合には、OHPや街頭における

電飾のごとき光透過性のパターン形成材料、ディスプレイ材料をも容易に得ることができる。

【0176】

本発明の画像形成方法によれば、画質及び解像度に優れた鮮鋭な画像を形成することが可能であり、更には、形成された画像の耐久性が良好であるため、多様な目的に好適に使用するという利点を有する。これにより、目的に応じた種々の画像が容易に形成でき、また、大面積での画像形成も容易なため、後述する平版印刷版や材料ディスプレイなどに好適に適用しうるなど、広い用途が期待される。

【0177】

《微粒子吸着パターン形成方法》

次に、本発明の微粒子吸着パターン形成方法について、詳細に説明する。

本発明の微粒子吸着パターン形成方法は、(A) 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程（重合開始層形成工程）と、(B) 該重合開始層表面に極性基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成する工程（以下、「パターン形成工程」と称する。）と、(C) 該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程（以下、「微粒子吸着工程」と称する。）と、を有する。

これらの(A) 重合開始層形成工程、(B) パターン形成工程、及び(C) 微粒子吸着工程については、後述する本発明の好適な態様の説明において詳述する。

【0178】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法の好適な態様は、下記に挙げる方法であるが、本発明はこれらの方法に限定されるものではない。

【0179】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法の好適な第1の態様（以下、「微粒子吸着パターン形成方法〔1〕」と称する。）は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程〔(A) 工程〕と、該重合開始層に、重合性基と極性基とを有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程〔(B) 工程〕と、該グラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させる工程〔(C) 工程〕と、を有することを特徴とする。

【0180】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法の好適な第2の態様（以下、「微粒子吸着パターン形成方法〔2〕」と称する。）は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程〔(A) 工程〕と、該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は放射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成する工程〔(B) 工程〕と、該親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させる工程〔(C) 工程〕と、を有することを特徴とする。

【0181】

まず、本発明の微粒子吸着パターン形成方法〔1〕について説明する。

＜(A) 重合開始層形成工程＞

本工程では、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成するが、この詳細については、前述した本発明のパターン形成方法における(1) 重合開始層形成工程の内容が適用される。

なお、本工程で用いられる支持体としては、前述した本発明のパターン形成方法において用いられる支持体と同様であり、この形成方法で得られた微粒子吸着パターン形成材料

の用途により適宜選択される。

【0182】

< (B) パターン形成工程 >

本工程では、該重合開始層に、重合性基と極性基とを有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成するが、この詳細については、前述した本発明のパターン形成方法における(2)パターン形成工程の内容が適用される。

なお、(B)パターン形成工程では、重合性基と極性基とを有する化合物を用いてグラフトポリマーを生成する。ここで用いられる、重合性基と極性基とを有する化合物としては、重合性基と、微粒子との親和性や吸着性の観点から、極性基としてイオン性基と、を有する化合物であることが好ましく、より具体的には、重合性基と親水性基とを有する化合物であることが好ましい。このような重合性基と親水性基とを有する化合物としては、上述の本発明のパターン形成方法における(2)パターン形成工程にて用いられた、重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロモノマー、親水性モノマー等が挙げられる。

【0183】

< (C) 微粒子吸着工程 >

本工程では、上記(B)工程により形成されたグラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させる。

【0184】

1. 微粒子

本工程に適用される微粒子について説明する。

本発明に係る微粒子としては、本発明に係るグラフトポリマーが有する極性基と相互作用を形成し結合しうる物性を有する微粒子であればよいが、表面に電荷を有している微粒子が特に好ましい。また、本発明に係る微粒子としては、形成される機能性表面の目的に応じて適宜選択すればよい。

【0185】

また、微粒子の粒径も目的に応じて選択することができる。

微粒子の粒径は、目的に応じて異なるが、グラフト膜との相互作用を効果的に引き起こすためには、一般的には0.1 nmから1 μ mの範囲であることが好ましく、1 nmから300 nmの範囲であることが更に好ましく、1 nmから100 nmの範囲であることが特に好ましい。

このように、本発明に使用される微粒子が、粒径が小さくなるほど好ましいのは、粒径が小さくなることで微粒子がグラフト膜中に入り込みやすくなり、グラフト膜とより相互作用できるようになり、微粒子の密着性が向上するためである。

本発明の好ましい態様においては、微粒子はイオンの吸着するため、微粒子の表面電荷、イオン性基の数により、粒径や吸着量が制限されることはいうまでもない。

【0186】

なお、本発明において、グラフトポリマーに対する微粒子の吸着状態としては、例えば、極性基としてイオン性基を挙げて説明するに、グラフトポリマーが有するイオン性基の存在状態に応じて、規則正しくほぼ単層状態に配置されたり、長いグラフトポリマーの多数のイオン性基にナノスケールの微粒子が複数吸着し、結果として多層状態に配列されたりしている。

【0187】

次に、本発明に係る微粒子として適用しうる機能性の微粒子について、具体例を挙げて説明する。

【0188】

1-1. 光学材料用微粒子

本発明の微粒子吸着パターン形成方法を光学材料の作製に適用する場合には、機能性微粒子として、樹脂微粒子、及び、金属酸化物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒

子を用いることが好ましい。

【0189】

1-1-1. 樹脂微粒子

樹脂微粒子としては、コアと呼ばれる微粒子の中心部分が有機ポリマーであり、金属酸化物微粒子としては、シリカ (SiO_2)、酸化チタン (TiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化錫 (SnO_2) などが好適なものとして挙げられる。また、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク等のいわゆる透明顔料、白色顔料と呼ばれる顔料微粒子なども以下に述べる好ましい形状を有するものであれば使用することができる。

【0190】

また、樹脂微粒子としては、耐久性の観点から硬度の高いものが好ましく、具体的には例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの樹脂からなる球状微粒子が挙げられ、なかでも、架橋樹脂微粒子が好ましい。この用途においては、微粒子の粒径は、 $10\text{ nm} \sim 900\text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、とくに可視光の波長範囲 $400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の範囲であることが更に好ましい。本態様においては、グラフトポリマーとイオンの結合する粒子は規則正しくほぼ単層状態に配置される。

【0191】

1-1-2. 光学特性を有する微粒子

また、本発明の微粒子吸着パターン形成方法を、光学機器に用いられるカラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料などの作製に適用する場合には、機能性微粒子としては、非線形光学効果を有する微粒子であれば如何なるものも使用できるが、例えば、 CdS 、 CdSe 、 Bi_2O_3 、 Li_2O 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 CeO_2 、 CuCl 等の半導体微粒子が挙げられる。この場合、基材としてシリカガラス又はアルミナガラスを用いることで、カラーフィルターなどに好適に用いられるのみならず、3次の光非線形感受率が大いことが確認されてから、光スイッチ、光メモリ用材料などの非線形光学材料として期待される。

【0192】

これらの超微粒子を用いて、通常の方法、即ち、ゾルーゲル法、含浸法、スパッタ法、イオン注入法、或いは溶融析出法などにより非線形光学材料を作製する場合、微粒子が非常に凝集しやすいため、複合物中の微粒子濃度を増加させることが困難となったり、生産性が低下する、などの問題が生じていた。特に、微粒子の濃度が低く、物理特性に微粒子の寄与する割合が小さいものは、用途が限定され、3次の非線形光学効果を利用した画像メモリ、光集積回路などには不向きであった。

本発明によれば、微粒子はグラフトポリマーの極性性基と相互作用（例えば、イオン結合）を形成し、該極性基はグラフトポリマー中により高密度で存在するため、微粒子濃度を容易に増加させることができる。このことから、本発明は、光学材料中においても、このような非線形光学材料用途に特に好適であるといえる。

【0193】

1-2. 有機発光素子用微粒子

本発明の微粒子吸着パターン材料は、有機発光素子の作製に適用する場合には、機能性微粒子として、ホットキャリアーによる励起によって発光する有機色素分子が凝集した微粒子を用い、電極を有する支持体表面に該微粒子を含む層を形成することで、有機発光素子を形成することができる。ここで用いられる有機色素としては、以下の示す有機色素が挙げられるが、もちろんそれらに限定されるものではなく、使用目的等を考慮して適宜選択される。

【0194】

ー有機色素ー

p-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン(POPPOP)等の青色発光のオキサゾール系色素；クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン24、クマリン

30、クマリン102、クマリン540等の緑色発光のクマリン系色素；ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101、ローダミン110、ローダミン590、ローダミン640等の赤色発光のローダミン系（赤色）色素；及びオキサジン1、オキサジン4、オキサジン9、オキサジン118等の近赤外領域の発光が得られ、特に光通信に適合した光機能素子に好適なオキサジン系色素などが挙げられる。

【0195】

更に、フタロシアニン、ヨウ化シアニン化合物等のシアニン系色素等をも挙げられる。なお、これらの色素を選択する際に、アクリル樹脂等の高分子に溶けやすいものを選択することが薄膜形成の目的上好ましい。そのような色素としては、POPOP、クマリン2、クマリン6、クマリン30、ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101等が挙げられる。

【0196】

また、有機エレクトロ・ルミネッセンス（EL）膜に使われる有機分子、例えば8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（AlQ₃）、1,4ビス（2,2ジフェニルビニル）ジフェニル、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）誘導体、ジスチリルアリレーン誘導体、スチリルビフェニル誘導体、フェナントロリン誘導体等、或いは該有機分子に添加物を加えた媒体などにより形成された微粒子であってもよい。

【0197】

1-3. その他の微粒子

上記した微粒子以外に、本発明に係る微粒子として有用なものとしては、下記のものも含まれる。

即ち、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物微粒子、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、アルミナ、酸化マグネシウム、のような無機化合物などが挙げられる。

【0198】

以上、本発明に係る微粒子について、具体例1-1～1-3を挙げて説明したが、本発明はこれらに制限されるものではなく、機能性微粒子が有する物性を生かした機能性表面を有する微粒子吸着パターンを、目的に応じて種々構成することができることは言うまでもない。

【0199】

2. 微粒子表面の物性について

上記した各微粒子は、例えば、シリカ微粒子のように、それ自体荷電を有するものであれば、それと反対の電荷を有する極性基を持つグラフトポリマーを生成させて、パターンを形成すればよい。

また、それ自体荷電を持たない微粒子の場合は、荷電を有する粒子表面修飾剤を用いることで荷電を有する微粒子を作製し、それをグラフトポリマーの生成領域に吸着させることもできる。後者によれば微粒子の選択の幅を広げることができる。

【0200】

これらの微粒子は、グラフトポリマー中に存在する極性基に吸着し得る最大量、結合されることが耐久性の点で好ましい。また、機能性表面における機能性発現の効率からは、微粒子を分散させる分散液における分散濃度は、10～20質量%程度が好ましい。

【0201】

前記微粒子をグラフトポリマーに吸着させ、微粒子吸着パターンを設ける方法としては、1) 上述の（A）及び（B）工程を経て得られたグラフトポリマーの生成領域上に、表面に荷電を有する微粒子の分散液を塗布する方法、2) 微粒子の分散液中に、グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなるパターンが形成された支持体を浸漬する方法、及び、3) グラフトポリマーの生成領域上に微粒子を蒸着させる方法、などが挙げられる。これらの中でも、1) 及び2) の方法が好ましい。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の荷電微粒子を供給し、極性基（イオン性基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、分散液とグラフトポリマーの生成領域との接触時間は、10秒から18

0分程度であることが好ましく、1分から100分程度であることが更に好ましい。この際、使用される分散液としては、均一に分散している水分散液を使用することが好ましい。

【0202】

水分散液が好ましい理由としては、極性基を有するグラフトポリマーは水に親和性があるため、水分散液を使用することにより、グラフトポリマーと微粒子とがより相互作用し易くなるからである。よって、本発明に使用される微粒子としては、水分散性を良好にする観点から、微粒子表面に分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム塩、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）、シリコン系分散剤等が吸着していることが好ましい。このような分散剤は、グラフトポリマーが有する極性基や吸着させる微粒子の種類に応じて適宜選択することができる。

【0203】

3. グラフトポリマーへの微粒子の吸着

微粒子が吸着する具体的な態様を挙げれば、例えば、支持体上に、極性基として、正の電荷を有するアンモニウムの如きイオン性基を有するグラフトポリマーを生成させた場合には、その後、シリカ微粒子分散液にこの支持体を所定時間浸漬しパターン状に吸着させた後、余分な分散液を水により洗浄、更に、綿などで軽く擦り、所望の以外の部分に付着している粒子を完全に除去することで、シリカ微粒子がパターン状に吸着してなる微粒子吸着パターン層が形成される。

【0204】

次に、本発明の微粒子吸着パターン形成方法〔2〕について説明する。

< (A) 重合開始層形成工程 >

本工程では、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成するが、この詳細については、前述した本発明のパターン形成方法における（1）重合開始層形成工程の内容が適用される。

なお、本工程で用いられる支持体としては、前述した本発明のパターン形成方法において用いられる支持体と同様であり、この形成方法で得られた微粒子吸着パターン形成材料の用途により適宜選択される。

【0205】

< (B) パターン形成工程 >

本工程では、（A）工程にて形成された重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は放射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成する。

【0206】

〔熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層の具体的作成方法〕

本工程における高分子化合物層の具体的作成方法としては、支持体上に設けられた重合開始層を、極性変換基を有し、かつ、重合性基を有するモノマー溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該モノマーを直接結合及び重合させる方法が用いられる。更に、本発明における高分子化合物層は、予め、極性変換基を有する高分子化合物を重合又は共重合させたものを、重合開始層に形成された活性種に結合させることにより形成されてもよい。

【0207】

以下、本発明における高分子化合物層を構成する熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基（以下、適宜、極性変換基と称する。）を有する高分子化合物について説明する。

極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化

する官能基の 2 種類がある。

【0208】

〔親疎水性が変化する官能基の説明〕

次に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基（極性変換基）について説明する。極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基の 2 種類がある。

【0209】

（疎水性から親水性に変化する官能基）

疎水性から親水性に変化する官能基としては、文献記載の公知の官能基を挙げることができる。

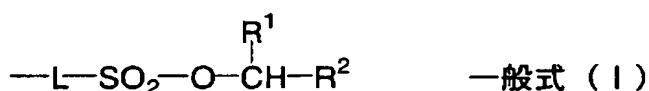
これらの官能基の有用な例は、特開平 10-282672 号公報記載のアルキルスルホン酸エステル、ジスルホン、スルホンイミド、EP0652483、WO92/9934 記載のアルコキシアルキルエステル、H. Ito 著、Macromolecules, vol. 21, pp. 1477 記載の t-ブチルエステル、その他、シリルエステル、ビニルエステルなどの文献記載の酸分解性基で保護されたカルボン酸エステルなどを挙げることができる。ただし、これらの官能基に限定される訳ではない。これらの内、特に優れているのは下記に示される 2 級のアルキルスルホン酸エステル基、3 級のカルボン酸エステル基、及び下記に示されるアルコキシアルキルエステル基である。

【0210】

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れている 2 級のアルキルスルホン酸エステル基としては、下記一般式 (I) で表されるものである。

【0211】

【化 35】



【0212】

一般式 (I) 式中、L はポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R¹、R² は置換若しくは非置換アルキル基を表す。また、R¹、R² はそれが結合している 2 級炭素原子 (CH) と共に環を形成してもよい。

【0213】

前記一般式 (I) の R¹、R² は置換若しくは非置換アルキル、置換若しくは非置換アリール基を表し、また、R¹、R² はそれが結合している 2 級炭素原子 (CH) と共に環を形成してもよい。R¹、R² が置換若しくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、炭素数 1 から 25 までのものが好適に用いられる。R¹、R² が置換若しくは非置換アリール基を表すとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基など炭素数 6 から 19 のものが用いられる。また、複素環式アリール基としてはピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などの炭素数 3 ~ 20、ヘテロ原子数 1 ~ 5 を含むものが用いられる。

【0214】

R¹、R² が置換アルキル基、置換アリール基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基などの炭素数 1 ~ 10 までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニル基、p-クロロフェニルオキシカルボニルなどの炭素数 2 から 15 までのアルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ、ベンゾイ

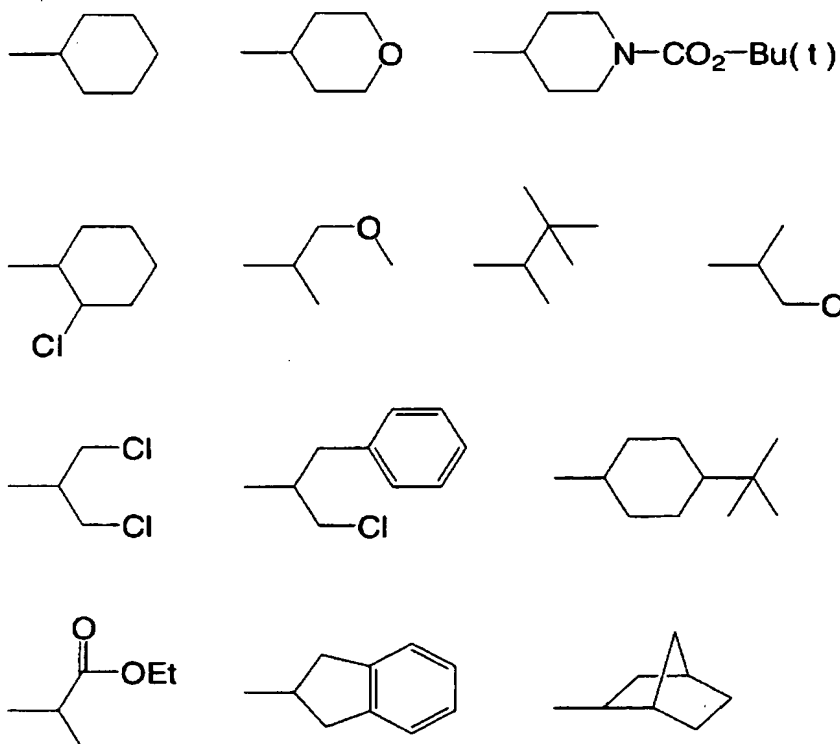
ルオキシ、p-ジフェニルアミノベンゾイルオキシなどのアシルオキシ基；t-ブチルオキシカルボニルオキシ基などのカルボネート基；t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基などのエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；ビニル基、ステリル基などのアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また、 R^1 、 R^2 が置換アリール基であるとき、置換基としては、前述したものの他にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることができる。

【0215】

上記の R^1 、 R^2 としては、感材の保存安定性に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、経時安定性の点で、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換されたアルキル基、若しくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などのアルキル基が特に好ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 ppmよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 ppmよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換されたアルキル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、 $-CH R^1 R^2$ の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

【0216】

【化36】

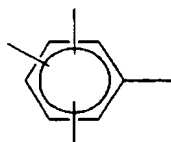
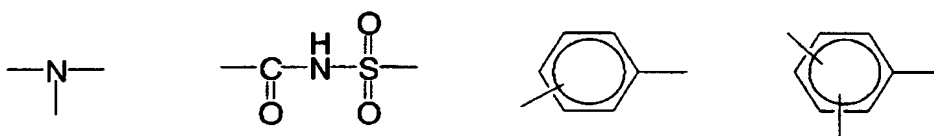
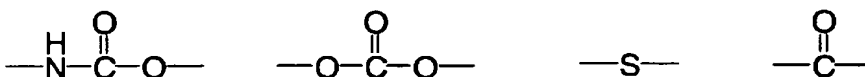
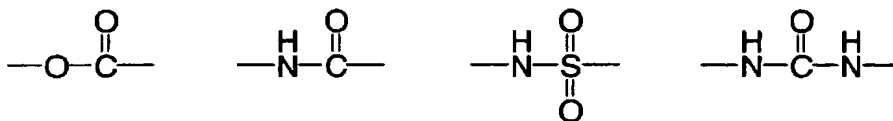
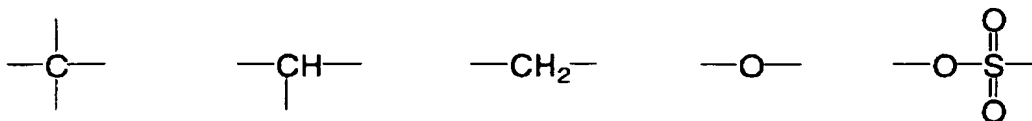


【0217】

また、前記一般式(I)のLで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0218】

【化 3 7】



多価ナフタレン、多価アントラセン

【 0 2 1 9 】

多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1から6までのアシロキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基のような炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネートの炭酸エステル基等を用いることができる。

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れているアルコキシアルキルエステル基としては、下記一般式（II）で表されるものである。

【 0 2 2 0 】

【化 3 8】



【 0 2 2 1 】

一般式 (II) 中、 R^3 は水素原子を表し、 R^4 は水素原子又は炭素数 18 個以下のアルキ

ル基を表し、 R^5 は炭素数18個以下のアルキル基を表す。また、 R^3 、 R^4 及び R^5 の内の2つが結合して間を形成してもよい。特に、 R^4 及び R^5 が結合して5又は6員環を形成することが好ましい。

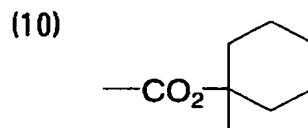
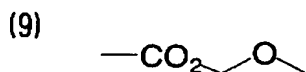
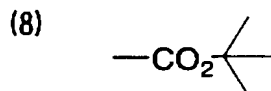
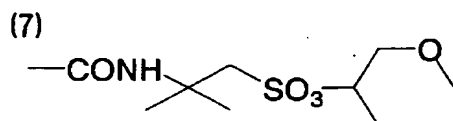
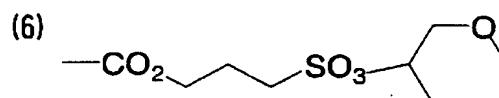
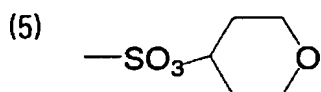
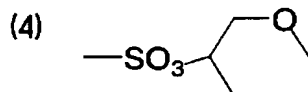
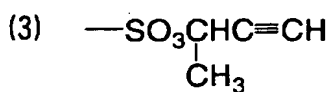
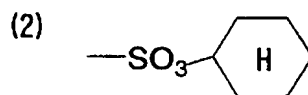
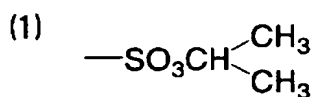
【0222】

以上、本発明における疎水性から親水性に変化する官能基としては、一般式(I)で表される2級のアルキルスルホン酸エステル基が特に好ましい。

前記一般式(I)～(II)で表される官能基の具体例を以下に示す。

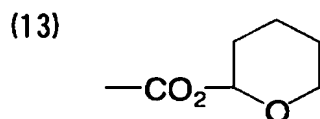
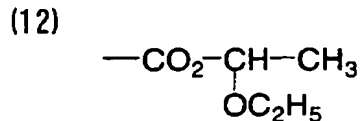
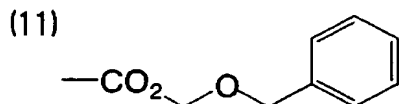
【0223】

【化39】



【0224】

【化40】



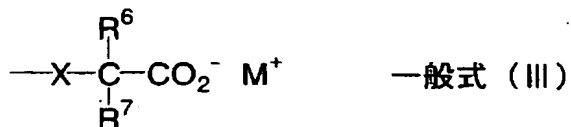
【0225】

(親水性から疎水性に変化する官能基)

本発明において、熱、酸又は輻射線により親水性から疎水性に変化する官能基としては、公知の官能基を挙げることができ、特に限定されないが、下記一般式 (III) で示されるカルボン酸基及びカルボン酸塩基が好適なものとして挙げられる。

【0226】

【化41】



【0227】

一般式 (III) 中、Xは-O-、-S-、-Se-、-NR⁸-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-PO-、-SiR⁸R⁹-、-CS-を表し、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は各々独立して1価の基を表し、Mは陽電荷を有するイオンを表す。)

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹の具体例としては、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-R¹⁰、-OR¹⁰、-OCOR¹⁰、-OCCOOR¹⁰、-OCONR¹⁰R¹¹、-OSO₂R¹⁰、-COR¹⁰、-COOR¹⁰、-CONR¹⁰R¹¹、-NR¹⁰R¹¹、-NR¹⁰-COR¹¹、-NR¹⁰-COOR¹¹、-NR¹⁰-CONR¹¹R¹²、-SR¹⁰、-SOR¹⁰、-SO₂R¹⁰、-SO₃R¹⁰等が挙げられる。

R¹⁰、R¹¹、R¹²としては、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0228】

これらのうち、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹として好ましいのは、水素、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基である。

Mの具体例としては、前述のような陽電荷を有するイオンが挙げられる。

前記一般式 (III) で表される官能基の具体例を以下に示す。

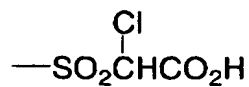
【0229】

【化 4 2】

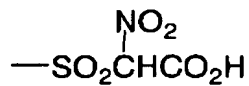
(14)



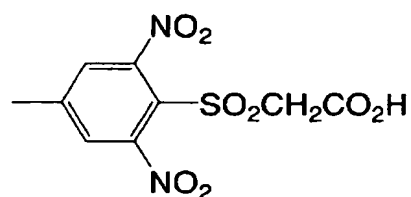
(15)



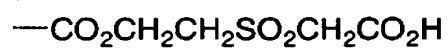
(16)



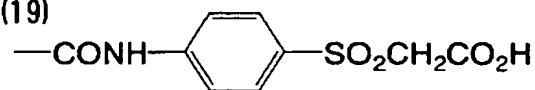
(17)



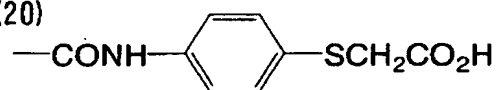
(18)



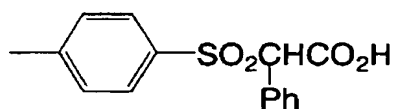
(19)



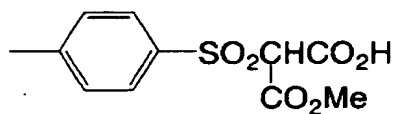
(20)



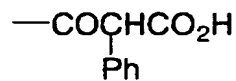
(21)



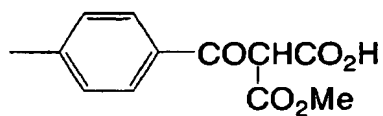
(22)



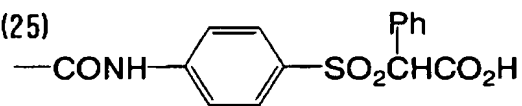
(23)



(24)

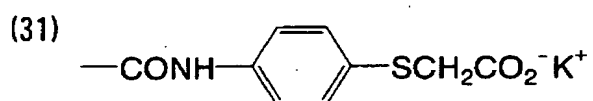
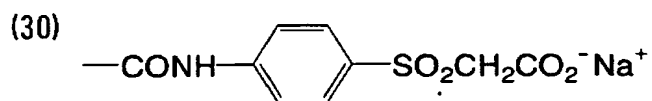
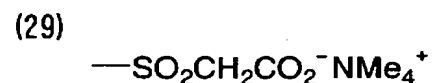
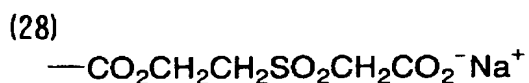
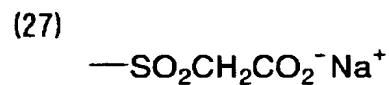
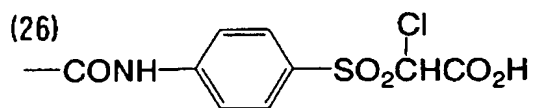


(25)



【 0 2 3 0 】

【化 4 3】



【0231】

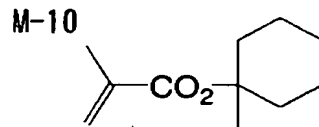
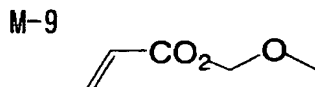
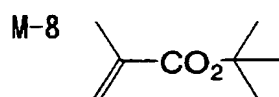
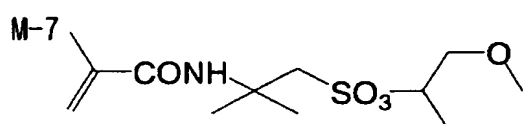
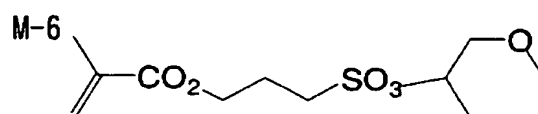
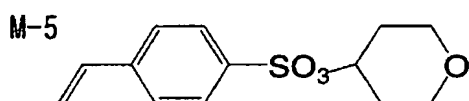
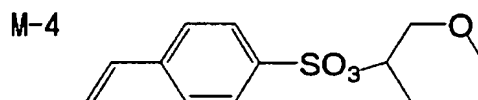
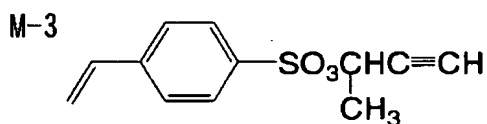
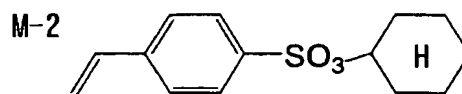
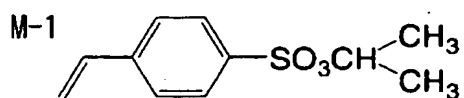
本発明における極性変換基を有する高分子化合物は、上記のような官能基を有するモノマー1種の単独重合体であっても、2種以上の共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であってもよい。

【0232】

なお、上記のような官能基を有するモノマーの具体例を以下に示す。
(前記一般式 (I) ~ (II) で表される官能基を有するモノマーの具体例)

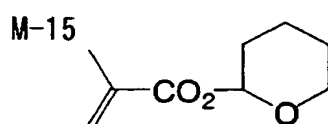
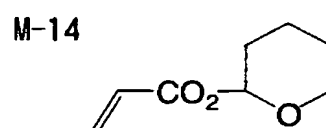
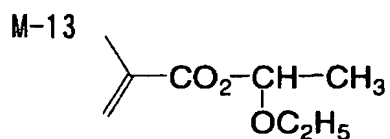
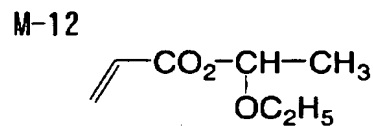
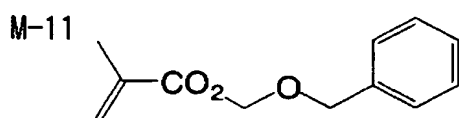
【0233】

【化 4 4】



【 0 2 3 4】

【化 4 5】



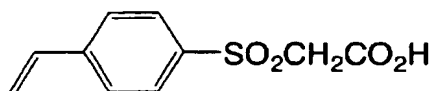
【 0 2 3 5】

(前記一般式 (III) で表される官能基を有するモノマーの具体例)

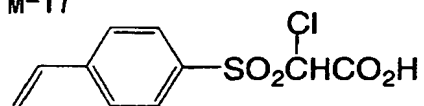
【 0 2 3 6】

【化 4 6】

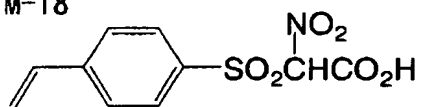
M-16



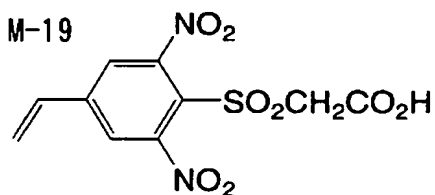
M-17



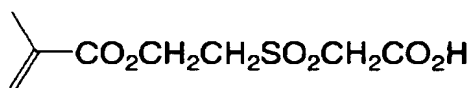
M-18



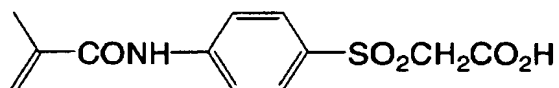
M-19



M-20



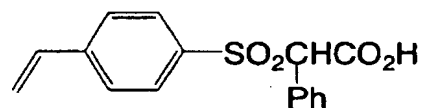
M-21



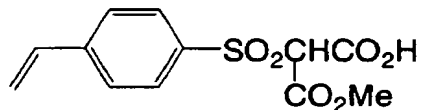
M-22



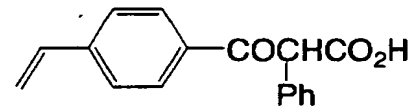
M-23



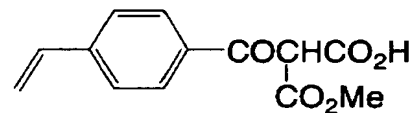
M-24



M-25

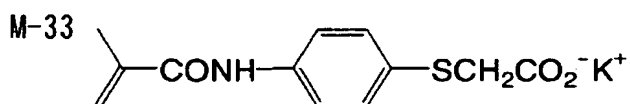
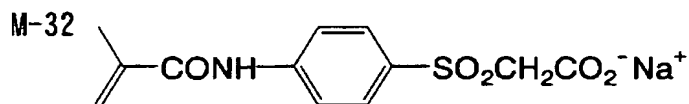
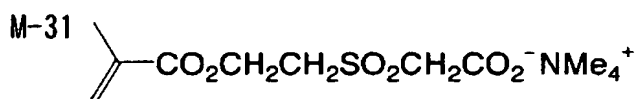
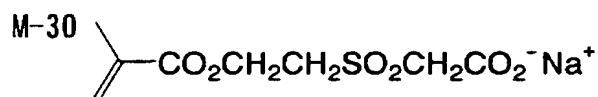
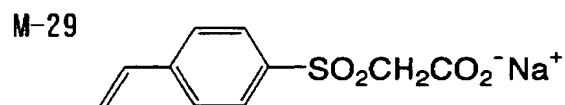
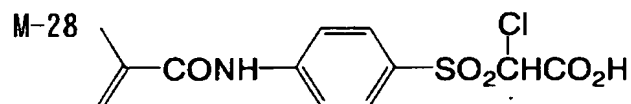
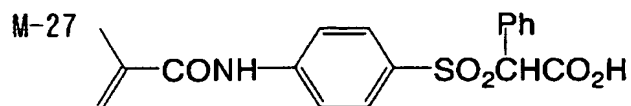


M-26



【 0 2 3 7】

【化 47】



【0238】

(光熱変換物質)

なお、本工程による親水性領域及び疎水性領域（親／疎水性パターン）の形成を熱で行う場合は、光熱変換物質を、グラフトポリマー層、重合開始層、支持体、或いは、重合開始層と支持体との間に別途設けられた光熱変換物質層のどこかに含有させ、I Rレーザーなどで画像様に露光することが好ましい。

適用可能な光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用できる。例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長760nm

mから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料又は金属である。

【0239】

(酸発生物質)

本工程による親水性領域及び疎水性領域(親/疎水性パターン)の形成を酸加水分解により行う場合は、酸発生物質をグラフトポリマー層、重合開始層、支持体、或いは、重合開始層と支持体との間に別途設けられた酸発生物質層のどこかに含有させ、活性光線により画像様に露光することが好ましい。

【0240】

酸発生剤としては、熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般的には、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物等を挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。

【0241】

例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、同4,069,056号明細書、特開平3-140140号公報等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号明細書、同4,069,056号明細書等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号明細書、米国特許第339,049号明細書、同第410,201号明細書、特開平2-150848号公報、特開平2-296514号公報等に記載のヨードニウム塩、

【0242】

J. V. Crivello et al., Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号明細書、米国特許第3,902,114号明細書、欧州特許第233,567号明細書、同297,443号明細書、同297,442号明細書、米国特許第4,933,377号明細書、同4,491,628号明細書、同5,041,358号明細書、同4,760,013号明細書、同4,734,444号明細書、同2,833,827号明細書、独国特許第2,904,626号明細書、同3,604,580号明細書、同3,604,581号明細書、等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公

報、特開昭63-298339号公報、等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号公報、等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、

【0243】

S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichman et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), (1985)、H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号明細書、同046, 083号明細書、同156, 535号明細書、同271, 851号明細書、同0, 388, 343号明細書、米国特許第3, 901, 710号明細書、同4, 181, 531号明細書、特開昭60-198538号公報、特開昭53-133022号公報、等に記載の α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

【0244】

TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijs et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199, 672号明細書、同84515号明細書、同199, 672号明細書、同044, 115号明細書、同0101, 122号明細書、米国特許第4, 618, 554号明細書、同4, 371, 605号明細書、同4, 431, 774号明細書、特開昭64-18143号公報、特開平2-245756号公報、特開平3-140109号公報、等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号公報、等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0245】

以上のようにして、重合開始層表面に親水性領域と疎水性領域とからなるパターンを形成することができる。

【0246】

< (C) 微粒子吸着工程 >

本工程では、上記 (B) 工程により形成された親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させる。本工程に適用される微粒子及びその吸着方法については、前記の本発明の微粒子吸着パターン形成方法〔1〕における (C) 工程と同様の内容が適用できる。

また、微粒子はそのまま用いてもよいし、吸着させるグラフトポリマーの極性に応じて表面処理を施してもよい。

【0247】

以上、説明した本発明の微粒子吸着パターン形成方法によれば、重合開始層と、該重合開始層表面に設けられたグラフトポリマーからなる微粒子吸着部位と、により、所望の領域のみに、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを形成することができる。また、微粒子吸着パターンは、簡便な操作で形成されることから、大面積にも対応が可能である。

従って、本発明の微粒子吸着パターン形成方法により得られた微粒子吸着パターン材料は、例えば、カラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料等の光学材料；有機発光素子；マイクロレンズアレイ；磁気材料；光スイッチ等、種々の用途に有用である。

【0248】

《導電性パターン形成方法》

続いて、本発明の導電性パターン形成方法について、詳細に説明する。

本発明の導電性パターン形成方法は、(i) 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程（重合開始層形成工程）と、(ii) 該重合開始層表面に極性基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成する工程（「パターン形成工程」）と、(iii) 該グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程（以下、「導電性素材吸着工程」と称する。）と、を有する。

これらの(i) 重合開始層形成工程、(ii) パターン形成工程、及び(iii) 導電性素材工程については、後述する本発明の好適な態様の説明において詳述する。

【0249】

本発明の導電性パターン形成方法の好適な態様は、下記に挙げる方法であるが、本発明はこれらの方法に限定されるものではない。

【0250】

本発明の導電性パターン形成方法の好適な第1の態様（以下、「導電性パターン形成方法〔1〕」と称する。）は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程〔(i) 工程〕と、該重合開始層に、重合性基と極性基とを有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程〔(ii) 工程〕と、該グラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる工程〔(iii) 工程〕と、を有することを特徴とする。

【0251】

本発明の導電性パターン形成方法の好適な第2の態様（以下、「導電性パターン形成方法〔2〕」と称する。）は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程〔(i) 工程〕と、該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は輻射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成する工程〔(ii) 工程〕と、該親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる工程〔(iii) 工程〕と、を有することを特徴とする。

【0252】

まず、本発明の導電性パターン形成方法〔1〕について説明する。

<(i) 重合開始層形成工程、及び(ii) パターン形成工程>

本工程では、支持体上に、重合開始層と、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンと、を形成する。ここで、本発明の導電性パターン形成方法〔1〕において、(i) 重合開始層形成工程、及び(ii) パターン形成工程は、前述の微粒子吸着パターン形成方法〔1〕における(A) 重合開始層形成工程、及び(B) パターン形成工程と同様の内容が適用できる。

なお、本工程で用いられる支持体としては、特に制限はないが、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリイミド等）、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙、プラスチックフィルム、若しくはガラス等が挙げられる。

中でも、本発明における支持体としては、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、又は、ガラスが好ましく、その中でも、ポリイミドフィルムが特に好ましい。

【0253】

< (iii) 導電性素材工程 >

本工程では、上記 (ii) 工程にて形成されたグラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる。

【0254】

〔導電性素材〕

本発明に係る導電性素材としては、グラフトポリマーが有する極性基に吸着し得るものであればよいが、中でも、導電性微粒子が好ましく用いることができる。

本発明に用い得る導電性微粒子としては、導電性を有するものであれば特に制限はなく、公知の導電性材料からなる微粒子を任意に選択して用いることができる。例えば、Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Crなどの金属微粒子、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_2 、 Zn_2SnO_4 、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、 MgInO 、 CaGaO などのスピネル形化合物微粒子、 TiN 、 ZrN 、 HfN などの導電性窒化物微粒子、 LaB などの導電性ホウ化物微粒子、また、有機材料としては導電性高分子微粒子などが好適なものとして挙げられる。なお、これらの粒子には、分散剤として有機成分が吸着していてもよい。

【0255】

(グラフトポリマーの極性基と導電性微粒子との関係)

上記 (ii) 工程により生成したグラフトポリマーが、カルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性基を有する場合は、グラフトポリマー生成領域が選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する（カチオン性の）導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域（例えば、配線）が形成される。

【0256】

このようなカチオン性の導電性微粒子としては、正電荷を有する金属（酸化物）微粒子などが挙げられる。表面に高密度で正荷電を有する微粒子は、例えば、米澤徹らの方法、即ち、T. Yonezawa, Chemistry Letters., 1999 page 1061, T. Yonezawa, Langumuir 2000, vol 16, 5218、及び、米澤徹, Polymer preprints, Japan vol. 49, 2911 (2000) に記載された方法にて作製することができる。米澤らは金属-硫黄結合を利用し、正荷電を有する官能基で高密度に化学修飾された金属粒子表面が形成できることを示している。

【0257】

一方、生成したグラフトポリマーが、特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性基を有する場合は、グラフトポリマー生成領域が選択的に正の電荷を有するようになり、ここに負の電荷を有する導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域（配線）が形成される。負に帯電した金属粒子としてはクエン酸還元で得られた金若しくは銀粒子を挙げることができる。

【0258】

本発明に用いられる導電性微粒子の粒径は、導電性能、加熱融着能及び導電性領域の強

度の観点から、0.1 nmから1000 nmの範囲であることが好ましく、1 nmから100 nmの範囲であることが更に好ましい。

ここで、透明配線基板などを得ようとする場合には、光透過性を確保する観点から、導電性微粒子の粒径は、好ましくは0.2~100 nm、更に好ましくは1~10 nmの範囲のものをを用いる。

【0259】

上記の如き導電性微粒子は、グラフトポリマーが有する極性基に吸着し得る最大量結合されることが耐久性の点で好ましい。また、導電性確保の観点からは、分散液の分散濃度は、0.001~20質量%程度が好ましい。

【0260】

導電性微粒子をグラフトポリマーが有する極性基に吸着させる方法としては、表面に荷電を有する導電性微粒子を溶解又は分散させた液を、グラフトポリマー生成領域上に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンが形成された支持体を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の導電性微粒子を供給し、極性基との間に充分な吸着作用（例えば、イオン結合による吸着）による導入がなされるために、溶液又は分散液とグラフトポリマー生成領域との接触時間は、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることが更に好ましい。

【0261】

なお、本発明において、導電性微粒子は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

【0262】

また、本発明の導電性パターン形成方法〔1〕において、(iii) 導電性素材吸着工程後、グラフトポリマーに吸着している導電性素材を加熱する加熱工程を行うことが好ましい。この加熱工程を行うことで、吸着した導電性素材間にて融着が起これ、導電性素材間の密着性を向上させると共に、導電性をも上昇させることができる。特に、導電性素材が導電性微粒子である場合、この加熱工程を経ることで、導電性微粒子が粗い状態で吸着していても、互いに融着することにより、導電性微粒子間の密着性が向上するとともに、導電性微粒子間の空隙が減少するため、良好な導電性を発現することが可能となる。

ここで、加熱工程における温度としては、50℃~500℃が好ましく、更に好ましくは100℃~300℃、特に好ましくは、150℃~300℃である。

【0263】

次に、本発明の導電性パターン形成方法〔2〕について説明する。

< (i) 重合開始層形成工程、及び (ii) パターン形成工程 >

本工程では、支持体上に、重合開始層と、親水性領域と疎水性領域とからなるパターンと、を形成する。本発明の導電性パターン形成方法〔2〕において、(i) 重合開始層形成工程、及び (ii) パターン形成工程は、前述の微粒子吸着パターン形成方法〔2〕における(A) 重合開始層形成工程、及び (B) パターン形成工程と同様の内容が適用できる。

なお、本工程で用いられる支持体としては、上述の本発明の導電性パターン形成方法〔1〕において用いられる支持体と同様である。

【0264】

< (iii) 微粒子吸着工程 >

本工程では、上記(ii) 工程により形成された親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる。本工程に適用される導電性素材及びその吸着方法については、上述の導電性パターン形成方法〔1〕における(iii) 工程と同様の内容が適用できる。

また、本発明の導電性パターン形成方法〔2〕においても、(iii) 導電性素材吸着工程後、親水性領域又は疎水性領域に吸着している導電性素材を加熱する加熱工程を行うことが好ましい。この加熱工程の条件は、本発明の導電性パターン形成方法〔1〕における

(iii) 工程と同様である。

更に、本工程において、導電性微粒子はそのまま用いてもよいし、吸着させるグラフトポリマーの極性に応じて表面処理を施してもよい。

【0265】

(グラフトポリマーの極性変換基と導電性微粒子との関係)

本発明の導電性パターン形成方法〔2〕において形成される高分子化合物層が、上記に具体的に例示した一般式(I)で表されるアルキルスルホン酸エステル基などの如きアニオン性の極性変換基を有するグラフトポリマーからなる場合は、露光領域のみが選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域(例えば、配線)が形成される。なお、ここで用いられるカチオン性の導電性微粒子としては、上述の正電荷を有する金属(酸化物)微粒子などが用いられる。

【0266】

また、本発明の導電性パターン形成方法〔2〕では、高分子化合物層における露光部が極性変換することで、親水性領域及び疎水性領域が形成され、そのどちらかの領域が導電性微粒子吸着能を有するようになるため、単一の支持体上に複数の異なる導電性微粒子による配線を順次形成することもできる。

例えば、高分子化合物層を露光することで露光部が親水性に極性変換し、その親水性領域に導電性微粒子が吸着する場合、まず、1度目の露光領域に1種の導電性微粒子を吸着させ、水洗により余分な導電性微粒子を除去して第1の回路を形成する。このとき、未露光部の極性変換基は影響を受けていないため、同じ高分子化合物層に対して、2度目の像様の露光を行い、露光部を親水性に極性変換させると、新たな露光領域に他の導電性微粒子を吸着させて第2の回路を形成することができる。このように、段階的な像様露光により複数の異なる導電性を有する回路を同一支持体上に形成することが可能となるものである。

【0267】

以上、説明した本発明の導電性パターン形成方法によれば、重合開始層と、該重合開始層表面に設けられたグラフトポリマーからなる導電性素材吸着部位と、により、所望の領域のみに、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な導電性パターンを、簡便な操作で形成することができる。

従って、本発明の導電性パターン形成方法により得られた導電性パターン材料は、種々の回路形成に使用でき、パターン形成手段を選択することでナノスケールの導電性パターンを形成することができるため、マイクロマシンや超LSIやプリント配線基板などの回路形成を含む広い用途が期待される。

更に、支持体にPETなどの透明フィルムを使用した場合には、パターン形成された透明導電性フィルムとして使用することができる。このような透明導電性フィルムの用途としては、ディスプレイ用透明電極、調光デバイス、太陽電池、タッチパネル、その他の透明導電膜が挙げられるが、CRTやプラズマディスプレイにつける電磁波シールドフィルターとして特に有用である。

このような電磁波シールドフィルターは高い導電性と透明性とを必要とするため、導電性素材層を格子状に設けることが好ましい。このような格子線幅は、20～100 μ m、開口部は50～600 μ m程度が好ましい。この格子は必ずしも規則正しく、直線で構成されていなくてもよく、曲線状で構成されていてもよい。

また、支持体として耐熱性、フレキシブル性の高いポリイミドを利用すればフレキシブル配線基板にも利用できる。本発明においては、このような任意のパターン形状の導電性素材層を容易に形成しうるため、目的に応じた種々の設定が可能である。

【0268】

＜パターン形成材料＞

次いで、本発明のパターン形成材料について説明する。

本発明のパターン形成材料は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーを用いて形成された重合開始層と、該重合開始層表面に直接化学結合したグラフ

トポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンと、が形成されてなることを特徴とする。

以下、本発明のパターン形成材料を構成する各要素について説明する。

【0269】

〔支持体〕

本発明のパターン形成材料に用いられる支持体としては、前述した本発明のパターン形成方法において用いられる支持体と同様であり、この形成方法で得られた微粒子吸着パターン形成材料の用途により適宜選択される。

【0270】

〔重合開始層〕

本発明のパターン形成材料における重合開始層は、側鎖に重合開始能を有する官能基（以下、重合開始基と称する。）を有するポリマーを用いて形成されることを特徴とする。該ポリマーは、側鎖に重合開始基がペンダントされているポリマーであれば特に限定されないが、重合開始基を有するモノマーを重合させる、又は、他のモノマーと共重合させてなるものが好ましい。かかる重合開始基を有するモノマーとしては、前述したパターン形成方法の（A）重合開始層形成工程において、特定重合開始ポリマーを構成する際に用いられる重合開始基を有するモノマーが好適である。

また、側鎖に重合開始基を有するポリマーは、更に、側鎖に架橋性基を有することが好ましく、更に、この側鎖に架橋性基を有するポリマーを熱による架橋反応により架橋して重合開始層が形成されることがより好ましい態様である。即ち、上述した本発明のパターン形成方法において用いられる特定重合開始ポリマーであることが好ましい。そのため、本発明のパターン形成材料における重合開始層は、特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる層であることが好ましい態様である。なお、架橋反応により固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることがより好ましく、また、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることがより好ましい。このような、特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層の詳細については、上述の本発明のパターン形成方法における（A）重合開始層形成工程にて形成された重合開始層が適用される。

【0271】

〔重合開始層表面に直接化学結合したグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターン〕

このグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンとしては、前述の本発明のパターン形成方法における（B）パターン形成工程にて形成されたパターンが適用される。

なお、本発明のパターン形成材料において、グラフトポリマー生成領域は、パターン状のエネルギー付与により形成されることが好ましい態様である。これは、走査露光のようなパターン状のエネルギー付与を行うことで、グラフトポリマー生成領域を細密なものとし、結果的に、細密なパターンを形成することができるためである。

【0272】

また、本発明のパターン形成材料は、グラフトポリマー生成領域と非生成領域（重合開始層の露出領域）との間に物性の格差が存在するために、グラフトポリマー生成領域と非生成領域との間に明確な境界が付与されている。そのため、このパターンを用いて、種々の用途への応用が可能となる。

例えば、本発明のパターン形成材料において、グラフトポリマー生成領域が親水性又は疎水性を示し、かつ、非生成領域（重合開始層の露出領域）の親・疎水性が当該生成領域と異なるようすることで、親／疎水性パターン材料として応用することができる。

【0273】

〔パターン形成材料の応用〕

更に、本発明のパターン形成材料は、グラフトポリマー生成領域に種々の物質を付与させることで、種々の用途への応用が可能である。

例えば、グラフトポリマー生成領域に色材を付与させることで、画像形成材料としての応用が可能である。この画像形成材料は、大面積にも対応可能で、先鋭度が高く、着色領域の均一性に優れるという利点を有する。

また、グラフトポリマー生成領域に微粒子を付与させることで、微粒子吸着パターン形成材料としての応用が可能である。この微粒子吸着パターン形成材料は、微粒子が所望の領域に均一にかつ強固に吸着し、微粒子の密着性が高いという利点を有する。

更に、グラフトポリマー生成領域に導電性素材を付与させることで、導電性パターン材料としての応用が可能となる。この導電性パターン材料は、導電性素材の密着性が高く、高解像度で、断線がなく導通が安定であるという利点を有する。

【0274】

《平版印刷版》

続いて、本発明の平版印刷版について、詳細に説明する。

本発明の平版印刷版は、支持体に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基を有するポリマーを含有する重合開始層上に、該重合開始層表面に直接化学結合したグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを有し、該グラフトポリマー生成領域が親水性又は疎水性を示し、かつ、前記非生成領域の親・疎水性が当該生成領域と異なることを特徴とする。

つまり、本発明の平版印刷版は、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とから、親／疎水性パターンを形成し、その疎水性領域を画像部として、親水性領域を非画像部として使用するものである。例えば、疎水性を示す重合開始層表面に、親水性を有するグラフトポリマーを生成させてなる、親／疎水性パターンの場合、版面に湿し水と油性インクとを供給することで、湿し水は形成された親水性領域（グラフトポリマー生成領域）に吸着して非画像部を形成し、疎水性領域（重合開始層からなる領域）は疎水性の油性インク受容領域となり、画像部を形成する。親水性領域は、親水性を有するグラフトポリマーが直接重合開始層と結合しており、高い親水性に起因する保水性及びその耐久性に優れるため、非画像部の汚れの発生が効果的に抑制される。また、画像部は疎水性を示す重合開始層より構成されるが、親水性領域の高い親水性とあいまって、親水性領域と疎水性領域との差が大きくなり、優れた画質の画像を形成することができ、更には、印刷版としての耐刷性に優れるという効果を有している。

【実施例】

【0275】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

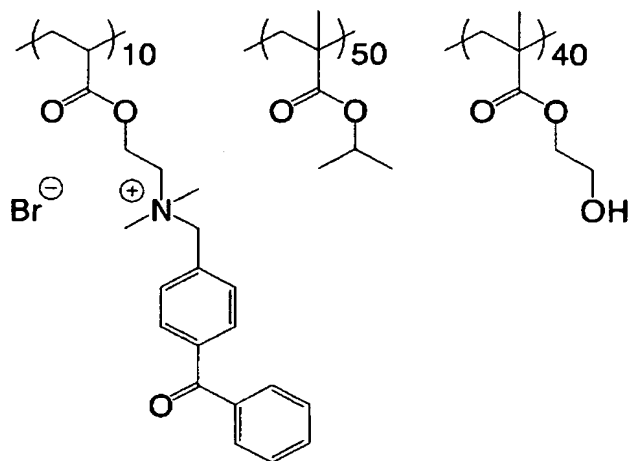
〔合成例1〕

（特定重合開始ポリマーAの合成）

300mlの三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG）30gを加え75度に加熱した。そこに、〔2-（アクリロイロキシ）エチル〕（4-ベンゾイルベンジル）ジメチルアンモニウム プロミド8.1gと、2-ヒドロキシエチルメタクリレート9.9gと、イソプロピルメタクリレート13.5gと、ジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.43gと、MFG30gと、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。なお、下記の構造式に付されている数値は、各繰り返し単位におけるモル共重合比を示す。

【0276】

【化48】



【0277】

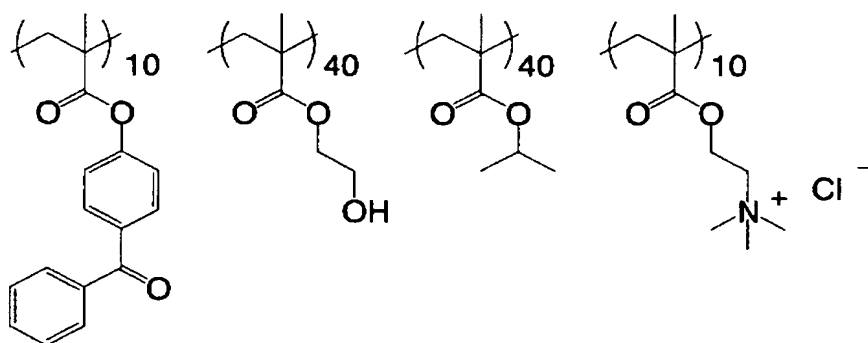
〔合成例2〕

(特定重合開始ポリマーBの合成)

300 ml の三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30 g を加え75度に加熱した。そこに、4-メタクリロイロキシベンゾフェノン 5.1 g と、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 9.9 g と、イソプロピルメタクリレート 9.8 g と、〔2-(メタクリロイロキシ)エチル〕トリメチルアンモニウム ブロミド 3.97 g と、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.43 g と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30 g と、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーBを得た。なお、下記の構造式に付されている数値は、各繰り返し単位におけるモル共重合比を示す。

【0278】

【化49】



【0279】

〔合成例3〕

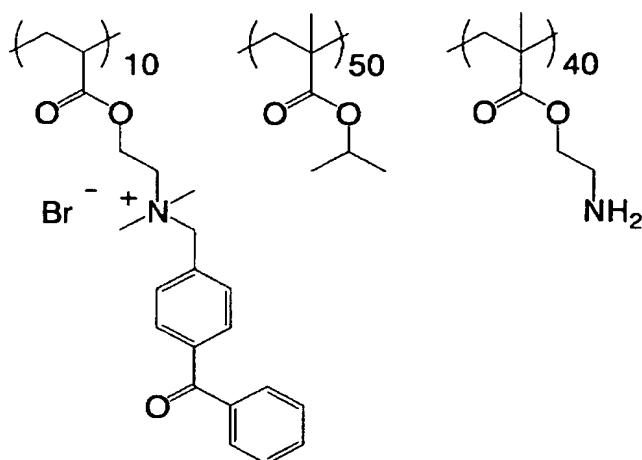
(特定重合開始ポリマーCの合成)

300 ml の三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30 g を加え75度に加熱した。そこに、〔2-(アクリロイロキシ)エチル〕(4-ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウム ブロミド 8.1 g と、2-アミノエチルメタクリレート 9.9 g と、イソプロピルメタクリレート 13.5 g と、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.43 g と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30 g と、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマ

—Cを得た。なお、下記の構造式に付されている数値は、各繰り返し単位におけるモル共重合比を示す。

【0280】

【化50】



【0281】

1. パターン形成方法、画像形成方法、パターン形成材料、平版印刷版に関する実施例
〔実施例1〕

(重合開始層の形成)

膜厚0.188mmのポリエチレンテレフタレートフィルム(製品名:M4100、東洋紡社製)を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液Aをロードバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は6.2μmであった。

【0282】

[重合開始層塗布液A]

・上記特定重合開始ポリマーA	0.4g
・TDI(トリレンジ-2,4-ジイソシアネート)	0.16g
・プロピレングリコールモノメチルエーテル(MFG)	1.6g

【0283】

(重合性基を有する化合物;親水性ポリマー(P-1)の合成)

ポリアクリル酸(平均分子量25,000)18gを、ジメチルアセトアミド(DMAC)300gに溶解し、そこに、ハイドロキノン0.41gと、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート19.4gと、ジブチルチンジラウレート0.25gと、を添加し、65℃、4時間反応させた。得られたポリマーの酸価は7.02meq/gであった。その後、1mol/l(1N)の水酸化ナトリウム水溶液でカルボキシル基を中和し、酢酸エチルを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して、側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー18.4g(P-1)を得た。

【0284】

(上層の形成)

重合開始層が形成された支持体の該重合開始層上に、下記の塗布液組成物1をロードバー6番を用いて塗布し、80℃で2分乾燥後し、上層を形成した。前記塗布液組成物1の塗布面状は均一であった。

【0285】

[塗布液組成物1]

・側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー(P-1)	2g
・水	18g

【0286】

(グラフト重合)

このようにして得られた上層に以下の条件で画像様にエネルギーを付与し、グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターン形成材料1を得た。

エネルギー付与は、アルゴン雰囲気下で、400W高圧水銀灯（UVL-400P、理工科学産業（株）製）を使用し、80分間画像様に照射することにより実施した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。

【0287】

〔実施例2〕

(重合開始層の形成)

膜厚0.188mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名：M4100、東洋紡社製）を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液Bをロードバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は6.2μmであった。

【0288】

〔重合開始層塗布液B〕

・ 上記特定重合開始ポリマーA	0.4 g
・ TDI（トリレン-2,4-ジイソシアネート）	0.16 g
・ メチルエチルケトン（MEK）	1.6 g

【0289】

(上層の形成)

重合開始層が形成された支持体の該重合開始層上に、実施例1と同様に、塗布液組成物1を塗布し、上層を形成した。

【0290】

(グラフト重合)

このようにして得られた上層に以下の条件で画像様にエネルギーを付与し、グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親／疎水性パターン形成材料2を得た。

エネルギー付与は、アルゴン雰囲気下で、1.5kW高圧水銀灯（ウシオ電機（株）製）を使用し、3分間画像様に照射することにより実施した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。

【0291】

〔実施例3〕

実施例1において、塗布液組成物1中の親水性ポリマー（P-1）を以下の方法で合成されたマクロモノマー（M-1）に代えた他は、実施例1と同様の方法で、親／疎水性パターン形成材料3を得た。

【0292】

(重合性基を有する化合物；マクロモノマー（M-1）の合成)

アクリルアミド30gと、3-メルカプトプロピオン酸3.8gと、をエタノール70gに溶解後、窒素雰囲気下60℃に昇温し、2,2-アゾビスイソブチルニトリル（AIBN）300mgを加えて6時間反応した。反応後白色沈殿を濾過し、メタノールで十分洗浄して、末端カルボン酸プレポリマーを30.8g得た（酸価0.787meq/g、分子量 1.29×10^3 ）。

前記プレポリマー20gをジメチルスルホキシド62gに溶解し、グリシジルメタクリレート6.71gと、N,N-ジメチルドデシルアミン（触媒）504mgと、ハイドロキノン（重合禁止剤）62.4mgと、を加え、窒素雰囲気下140℃で7時間反応した。反応溶液をアセトンに加え、ポリマーを沈殿させ、よく洗浄して、末端メタクリレートマクロモノマー（M-1）を23.4g得た。得られたマクロモノマー（M-1）の分子量は、 1.43×10^3 であった。

【0293】

〔実施例4〕

実施例1において、以下の方法にてグラフトポリマーの生成領域と非生成領域とを形成

した他は、実施例 1 と同様の方法で、親／疎水性パターン形成材料 4 を得た。

【0294】

(グラフト重合)

重合開始層が形成された支持体を、アクリル酸 (10 wt %、溶剤：水) 溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 400 W 高圧水銀灯 (UVL-400P、理工科学産業 (株) 製) を使用し 30 分間、画像様に光照射した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。

【0295】

[実施例 5]

(重合開始層の形成)

膜厚 0.188 mm のポリエチレンテレフタレートフィルム (製品名：M4100、東洋紡社製) を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液 C をロッドバー 18 番を用いて塗布し、110℃で 10 分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は 6.2 μm であった。

【0296】

[重合開始層塗布液 C]

・ 上記特定重合開始ポリマー B	0.4 g
・ TDI (トリレンジン-2, 4-ジイソシアネート)	0.16 g
・ メチルエチルケトン (MEK)	1.6 g

【0297】

(重合性基を有する化合物；親水性ポリマー (P-2) の合成)

ーモノマー A の合成ー

500 ml の三口フラスコに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 58.6 g を入れ、アセトン 250 ml を加え、攪拌した。ピリジン 39.2 g、p-メトキシフェノール 0.1 g を添加した後に、氷水を入れた氷浴にて冷却した。混合液温度が 5℃以下になった後に、2-ブロモイソブタン酸ブロミド 114.9 g を滴下ロートにて 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外して更に 3 時間攪拌した。反応混合液を水 750 ml に投入し、1 時間攪拌した。水混合液を分液ロートを用いて、酢酸エチル 500 ml で 3 回抽出した。有機層を 1M (mol/l) 塩酸 500 ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 500 ml、飽和食塩水 500 ml で順次洗浄した。有機層に硫酸マグネシウム 100 g を入れ、脱水乾燥した後、濾過した。溶媒を減圧留去し、モノマー A を 120.3 g 得た。

【0298】

次に、1000 ml 三口フラスコに N, N-ジメチルアセトアミド 40 g を入れ、窒素気流下、70℃まで加熱した。モノマー A 12.58 g、メタクリル酸 27.52 g、V-601 (和光純薬製) 0.921 g の N, N-ジメチルアセトアミド 40 g 溶液を、2.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃まで加熱し、更に 2 時間攪拌した。室温まで、反応溶液を冷却した後、水 3.5 L に投入し、高分子化合物を析出させた。析出した高分子化合物を濾取、水で洗浄、乾燥し高分子化合物を 30.5 g 得た。得られた高分子化合物をポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) により、質量平均分子量を測定した結果、124,000 であった。

200 ml 三口フラスコに得られた高分子化合物 26.0 g、p-メトキシフェノール 0.1 g を入れ、N, N-ジメチルアセトアミド 60 g、アセトン 60 g に溶解し、氷水を入れた氷浴にて冷却した。混合液温度が 5℃以下になった後に、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン (DBU) 60.4 g を滴下ロート用いて、1 時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外して更に 8 時間攪拌した。反応液を濃塩酸 17 ml を溶解させた水 2 L に投入し、側鎖に重合性基を有する親水性ポリマー (P-2) を析出させた。析出した親水性ポリマー (P-2) を濾取、水で洗浄、乾燥し 15.6 g 得た。

【0299】

(上層の形成)

重合開始層が形成された支持体の該重合開始層上に、下記の塗布液組成物 2 をロッドバ

— 6 番を用いて塗布し、80℃で2分乾燥後し、上層を形成した。前記塗布液組成物1の塗布面状は均一であった。

【0300】

[塗布液組成物2]

- ・側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー (P-2) 2 g
- ・水 18 g

【0301】

(グラフト重合)

このようにして得られた上層に以下の条件で画像様にエネルギーを付与し、グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親/疎水性パターン形成材料5を得た。

エネルギー付与は、アルゴン雰囲気下で、1.5 kW高圧水銀灯(ウシオ電機(株)製)を使用し、3分間画像様に照射することにより実施した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。

【0302】

[実施例6]

実施例5において、重合開始層塗布液C中の特定重合開始ポリマーBを上記特定重合開始ポリマーCに代えた他は、実施例5と同様にして、グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親/疎水性パターン形成材料6を得た。

【0303】

[パターン形成性の評価]

得られた親/疎水性パターン形成材料1~6を、カチオン性色素であるメチレンブルー水溶液(0.5質量%)に5分浸漬した。そして、親/疎水性パターン形成材料1~6の表面を走査型電子顕微鏡(JEOL S800)にて5万倍で観察した。すると、親/疎水性パターン形成材料1、2及び3においては、グラフトポリマーが生成している領域に、色素が選択的に吸着し、 $L/S = 5 \mu m / 5 \mu m$ のパターンが形成されていることが確認された。また、親/疎水性パターン形成材料4においては、グラフトポリマーが生成している領域に、色素が選択的に吸着し、 $L/S = 10 \mu m / 10 \mu m$ のパターンが形成されていることが確認された。更に、親/疎水性パターン形成材料5及び6においても、グラフトポリマーが生成している領域に、色素が選択的に吸着し、 $L/S = 10 \mu m / 10 \mu m$ のパターンが形成されていることが確認された。

また、走査型電子顕微鏡(JEOL S800)にて、パターンの断面を5万倍で観察したところ、パターンの厚み(重合開始層表面からパターンの凸部頂点までの高さ)は、親/疎水性パターン形成材料1、2、及び6は、 $0.6 \mu m$ であり、親/疎水性パターン形成材料3~5は、 $0.5 \mu m$ であった。

なお、この評価により、本発明の画像形成方法のように、得られた親/疎水性パターンに色材(メチレンブルー色素)を付与させることで、グラフトポリマー生成領域に色素が選択的に吸着し、画像形成材料が得られることが判明した。

【0304】

[平版印刷版としての評価]

得られた親/疎水性パターン形成材料1~6を、平版印刷版として用い、下記の方法で印刷に供した。なお、親/疎水性パターン形成材料1~6を平版印刷版として用いる場合には、グラフトポリマー生成領域が非画像部、重合開始層が露出している領域(非生成領域)が画像部となり、該画像部にインキが付着することになる。

親/疎水性パターン形成材料1~6をリスロン印刷機に装着し、湿し水として、富士写真フイルム(株)製のIF201(2.5%)、IF202(0.75%)を、インクとして、大日本インキ化学工業(株)製のGEOS-G墨を、供給して、通常通り印刷を行った。

【0305】

得られた印刷物の画像部が良好に形成されているかどうか、及び、非画像部に汚れが生じていないかを観察したところ、いずれの親/疎水性パターン形成材料1~6からなる平

版印刷版についても、画像部のヌケや非画像部の汚れのない良好な画質の印刷物が得られた。

その後、1万枚の印刷を継続したが、いずれの親/疎水性パターン形成材料1～6からなる平版印刷版についても、1万枚の印刷が終了した時点であっても、画像部のかすれや非画像部の汚れの発生もなく、良好な印刷物が得られた。

これにより、本発明のパターン形成方法で得られた親/疎水性パターン形成材料を平版印刷版（本発明の平版印刷版）として用いた場合、印刷物の画質、耐刷性ともに良好であることがわかった。

【0306】

2. 微粒子吸着パターン形成方法に関する実施例

〔実施例7〕

（重合開始層の形成）

膜厚0.188mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名：M4100、東洋紡社製）を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液Cをロッドバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は6.2μmであった。

【0307】

〔重合開始層塗布液C〕

・上記特定重合開始ポリマーA	0.4 g
・TDI（トリレン-2,4-ジイソシアネート）	0.16 g
・メチルエチルケトン（MEK）	1.6 g

【0308】

（グラフト重合）

重合開始層が形成された支持体を、アクリル酸水溶液（10質量%）に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、400高圧水銀灯（UVL-400P、理工科学産業（株）製）を使用し、30分間パターン露光をした。

光照射後得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、アクリル酸が画像様にグラフトされてなる、グラフトポリマー生成領域と非活性領域とからなる親/疎水性パターン材料7を得た。

【0309】

（グラフトポリマー生成領域へのTiO₂微粒子の吸着）

得られた親/疎水性パターン材料6を、正荷電を有するTiO₂微粒子水分散液（1.5質量%、粒径：約20nm、シーアイ化成（社）製）に1時間浸漬し、TiO₂微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着したTiO₂微粒子を、グラフトポリマー生成領域に吸着させた後に取り出し、良く水洗を行った後、水中で布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復30回擦った。その後乾燥し、実施例7における微粒子吸着パターン材料1を得た。

【0310】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料1を、走査型電子顕微鏡（JEOL S800）にて、表面及び断面を5万倍で観察したところTiO₂微粒子が、グラフトポリマーからなる膜中に入り込み、膜中で微粒子が積層されたパターンであることが判明した。また、グラフトポリマー生成領域以外の部分には殆ど微粒子は付着しておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。

更に、このサンプルを再度、水中で布で50回洗浄したのち、電子顕微鏡観察を行ったが、初めと同様のグラフトポリマーからなる膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンであり、擦り操作によってはパターン形状は変わらず、強度の強いパターンであることが判明した。

また、TiO₂微粒子のゼータ電位を、Malvern Instruments社製のzetasisizer 2000を用いて測定したところ+42mVであり、正電荷であ

ることが確かめられた。

【0311】

〔実施例 8〕

実施例 7 において、グラフト重合工程を下記のように代えた他は、実施例 7 と同様にして、実施例 8 における親／疎水性パターン材料 8 を得た。

【0312】

(グラフト重合)

実施例 7 と同様の重合開始層が形成された支持体を、アクリル酸水溶液 (10 質量%) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、1.5 kW 高圧水銀灯 (ウシオ電機 (株) 製) を使用し、10 分間パターン露光をした。

光照射後得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、アクリル酸が画像様にグラフトされてなる、グラフトポリマー生成領域と非活性領域とからなる親／疎水性パターン材料 8 を得た。

【0313】

(グラフトポリマー生成領域への TiO_2 微粒子の吸着)

得られた親／疎水性パターン材料 8 のグラフトポリマー生成領域に、実施例 7 と同様に、 TiO_2 微粒子を吸着させて、実施例 8 における微粒子吸着パターン材料 2 を得た。

【0314】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料 2 を、実施例 7 と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところ、グラフトポリマーからなる膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンが観察された。また、実施例 7 と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

【0315】

〔実施例 9〕

(グラフトポリマー生成領域への Al_2O_3 微粒子の吸着)

実施例 7 において、 TiO_2 微粒子の代わりに、 Al_2O_3 微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着した Al_2O_3 微粒子 (粒径: 約 10 nm、シーアイ化成 (社) 製) を、グラフトポリマー生成領域に吸着させた以外は、実施例 7 と同様にして、実施例 9 における微粒子吸着パターン材料 3 を得た。

【0316】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料 3 について、実施例 7 と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところ、グラフトポリマーからなる膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンが観察された。また、実施例 7 と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

更に、実施例 7 と同様に、 Al_2O_3 微粒子のゼータ電位を測定したところ、+77 mV であり、正電荷であることが確かめられた。

【0317】

〔実施例 10〕

(グラフト重合)

実施例 7 と同様の重合開始層を有する支持体を、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド水溶液 (30 質量%) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、400 W 高圧水銀灯 (UVL-400P、理工科学産業 (株) 製) を使用し、30 分間パターン露光をした。

光照射後、得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライドが画像様にグラフトされた、グラフトポリマー生成領域と非活性領域とからなる親／疎水性パターン材料 10 を得た。

【0318】

(グラフトポリマー生成領域への ZnO 微粒子の吸着)

得られた親／疎水性パターン材料10を、ZnO微粒子水分散液（1.5質量%、粒径：約15nm、シーアイ化成（社）製）に1時間浸漬し、ZnO微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着したZnO微粒子を、グラフトポリマー生成領域に吸着させた後、取り出し、良く水洗を行った後、水中で布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復30回擦った。その後、乾燥し、実施例10における微粒子吸着パターン材料4を得た。

【0319】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料4について、実施例7と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところグラフトポリマーからなる膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンが観察された。また、実施例7と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

更に、実施例7と同様に、ZnO微粒子のゼータ電位を測定したところ、-60mVであり、負電荷であることが確かめられた。

【0320】

[実施例11]

(グラフト重合)

実施例7と同様の重合開始層を有する支持体を、[2-（メタクリロイロキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロライド水溶液（30質量%）に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、1.5kW高圧水銀灯（ウシオ電機（株）製）を使用し、10分間パターン露光をした。

光照射後、得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、[2-（メタクリロイロキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロライドが画像様にグラフトされた、グラフトポリマー生成領域と非活性領域とからなる親／疎水性パターン材料11を得た。

【0321】

(グラフトポリマー生成領域へのZnO微粒子の吸着)

得られた親／疎水性パターン材料11のグラフトポリマー生成領域に、実施例10と同様に、ZnO微粒子を吸着させて、実施例11における微粒子吸着パターン材料5を得た。

【0322】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料5について、実施例7と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところグラフトポリマーからなる膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンが観察された。また、実施例7と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

【0323】

[実施例12]

(重合開始層の形成)

膜厚0.188mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名：M4100、東洋紡社製）を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液Dをロッドバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は6.2μmであった。

【0324】

[重合開始層塗布液D]

・上記特定重合開始ポリマーA	0.4g
・TDI（トリレン-2,4-ジイソシアネート）	0.16g
・光熱変換物質（IR125, 和光純薬工業（株）社製）	0.1g
・メチルエチルケトン（MEK）	1.6g

【0325】

(高分子化合物層の形成)

重合開始層が形成された支持体を、10質量%の α （スチレン-4-スルホン）酢酸Na塩水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、400W高圧水銀灯（UVL-400P、理工科学産業（株）製）を使用し、30分間光照射した。光照射後、得られた支持体をイオン交換水でよく洗浄し、（スチレン-4-スルホン）酢酸Na塩がグラフト重合されてなる高分子化合物層を有する支持体を得た。

得られた高分子化合物層を、波長830nmの赤外光を発するIRレーザー（ビーム径20 μ m）にてパターン露光し、露光部を親水性に極性変換した。その後、イオン交換水で良く洗浄し、親水性領域と疎水性領域とからなる親/疎水性パターン材料12を得た。

【0326】

（親水性領域へのTiO₂微粒子の吸着）

得られた親/疎水性パターン材料12を、実施例7で使用した正荷電を有するTiO₂微粒子水分散液（1.5質量%、粒径：約20nm、シーアイ化成（社）製）に1時間浸漬し、TiO₂微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着したTiO₂微粒子を、親水性領域に吸着させた後に取り出し、良く水洗を行った後、水中で布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復30回擦った。その後乾燥し、実施例12における微粒子吸着パターン材料6を得た。

【0327】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料6を、走査型電子顕微鏡（JEOL S800）にて5万倍で観察したところTiO₂微粒子が積層されたパターンであることが判明した。また、親水性領域以外の部分には殆ど微粒子は付着しておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。

更に、このサンプルを再度、水中で布で85回洗浄したのち、電子顕微鏡観察を行ったが、初めと同様の鮮明なパターンであり、擦り操作によってはパターン形状は変わらず、強度の強いパターンであることが判明した。

【0328】

〔実施例13〕

実施例12において、高分子化合物層の形成工程を下記のように代えた他は、実施例12と同様にして、実施例13における親/疎水性パターン材料13を得た。

【0329】

（高分子化合物層の形成）

実施例12と同様の重合開始層が形成された支持体を、10質量%の α （スチレン-4-スルホン）酢酸Na塩水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、1.5kW高圧水銀灯（ウシオ電機（株）製）を使用し、10分間光照射した。光照射後、得られた支持体をイオン交換水でよく洗浄し、（スチレン-4-スルホン）酢酸Na塩がグラフト重合されてなる高分子化合物層を有する支持体を得た。

得られた高分子化合物層を、波長830nmの赤外光を発するIRレーザー（ビーム径20 μ m）にて露光し、露光部を親水性に極性変換した。その後、イオン交換水で良く洗浄し、親水性領域と疎水性領域とからなる親/疎水性パターン材料13を得た。

【0330】

（親水性領域へのTiO₂微粒子の吸着）

得られた親/疎水性パターン材料13の親水性領域に、実施例12と同様に、TiO₂微粒子を吸着させて、実施例13における微粒子吸着パターン材料7を得た。

【0331】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料7を、実施例12と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところ、グラフトポリマーからなる膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンが観察された。また、実施例12と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

【0332】

〔実施例 14〕

(グラフト重合)

実施例 7 と同様の重合開始層を有する支持体を、ターシャリーブチルアクリレート溶液 (30 質量%、溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテル) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、400 W 高圧水銀灯 (U V L-400 P、理工科学産業 (株) 製) を使用し、30 分間光照射した。

光照射後、得られたフィルムをプロピレングリコールモノメチルエーテルで良く洗浄し、ターシャリーブチルアクリレートがグラフトされてなる支持体を得た。その後、該支持体上に、下記組成の溶液 A を塗布した。得られた膜 (高分子化合物層) の膜厚は $0.5 \mu\text{m}$ だった。

【0333】

<溶液 A>

- | | |
|---------------------|--------|
| ・トリフェニルスルホニウムトリフラート | 0.05 g |
| ・メチルエチルケトン | 1 g |

【0334】

次に、得られた膜に、400 W 高圧水銀灯 (U V L-400 P、理工科学産業 (株) 製) を使用して 1 分間パターン露光して、露光部を親水性に極性変換した後、90℃で 2 分間、後加熱を行った。その後、その膜をメチルエチルケトンにて洗浄し、親水性領域と疎水性領域とからなる親/疎水性パターン材料 14 を得た。

【0335】

(親水性領域への TiO_2 微粒子の吸着)

得られた親/疎水性パターン材料 14 を、正電荷を有する TiO_2 微粒子水分散液 (1.5 質量%、粒径: 約 20 nm、シーアイ化成 (社) 製) に 1 時間浸漬し、 TiO_2 微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着した TiO_2 微粒子を、親水性領域に吸着させた後に取り出し、良く水洗を行った後、水中で布 (B E M C O T、旭化成工業社製) を用いて手で往復 30 回擦った。その後乾燥し、実施例 14 における微粒子吸着パターン材料 8 を得た。

【0336】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料 8 を、走査型電子顕微鏡 (J E O L S 800) にて 5 万倍で、断面及び表面を観察したところ TiO_2 微粒子が、グラフトポリマーからなる膜中に入り込み、膜中で微粒子が積層されたパターンであることが判明した。また、グラフト以外の部分には殆ど微粒子は付着しておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。

更に、このサンプルを再度、水中で布で 50 回洗浄したのち、電子顕微鏡観察を行ったが、初めて同様の微粒子がグラフト膜中で積層された鮮明なパターンであり、擦り操作によってもパターン形状は変わらず、強度の強いパターンであることが判明した。

また、 TiO_2 微粒子のゼータ電位を、Malvern Instruments 社製の zetasizer 2000 を用いて測定したところ +42 mV であり、正電荷であることが確かめられた。

【0337】

〔実施例 15〕

実施例 14 において、グラフト重合工程を下記のように代えた他は、実施例 14 と同様にして、実施例 15 における親/疎水性パターン材料 15 を得た。

【0338】

(グラフト重合)

実施例 7 と同様の重合開始層を有する支持体を、ターシャリーブチルアクリレート溶液 (30 質量%、溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテル) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、1.5 kW 高圧水銀灯 (ウシオ電機 (株) 製) を使用し、10 分間露光をした。

・ 光照射後、得られたフィルムをプロピレングリコールモノメチルエーテルで良く洗浄し、ターシャリーブチルアクリレートがグラフトされてなる支持体を得た。そのご、該支持体上に、下記組成の溶液Aを塗布した。得られた膜（高分子化合物層）の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ だった。

【0339】

＜溶液A＞

- | | |
|----------------------|--------|
| ・ トリフェニルスルホニウムトリフラート | 0.05 g |
| ・ メチルエチルケトン | 1 g |

【0340】

次に、得られた膜に、1.5 kW 高圧水銀灯（ウシオ電機（株）製）を使用して1分間パターン露光して、露光部を親水性に極性変換した後、 90°C で2分間、後加熱を行った。その後、その膜をメチルエチルケトンにて洗浄し、親水性領域と疎水性領域とからなる親／疎水性パターン材料15を得た。

【0341】

（親水性領域への TiO_2 微粒子の吸着）

得られた親／疎水性パターン材料15の親水性領域に、実施例14と同様に、 TiO_2 微粒子を吸着させて、実施例15における微粒子吸着パターン材料9を得た。

【0342】

＜評価＞

得られた微粒子吸着パターン材料9を、実施例14と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところ、グラフトポリマーからなる膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンが観察された。また、実施例14と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

【0343】

3. 導電性パターン形成方法に関する実施例

〔実施例16〕

（重合開始層の形成）

厚さ 0.3mm のJ I S A 1050アルミニウム板を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液Eをロッドバー18番を用いて塗布し、 110°C で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は $6.3\mu\text{m}$ であった。

【0344】

〔重合開始層塗布液E〕

- | | |
|-------------------------|--------|
| ・ 上記特定重合開始ポリマーA | 0.4 g |
| ・ TDI（トリレンジ、4-ジイソシアネート） | 0.16 g |
| ・ 赤外線吸収剤（IR125、和光純薬製） | 0.1 g |
| ・ メチルエチルケトン（MEK） | 1.6 g |

【0345】

（グラフト重合）

次に、重合開始層が形成された支持体を、 α （スチレン-4-スルホンル）酢酸Na塩水溶液（10質量%）に浸漬し、アルゴン雰囲気下で1000 W 高圧水銀灯を使用し30分間露光を行った。

光照射後得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、 α （スチレン-4-スルホンル）酢酸Na塩がグラフトされてなる高分子化合物層を有する支持体を得た。

【0346】

（パターンの形成）

得られた高分子化合物層を、波長 830nm の赤外光を発する赤外線レーザー（ビーム径 $20\mu\text{m}$ ）にて像様に露光し、露光部を親水性に極性変換させて、親水性領域と疎水性領域とからなる親／疎水性パターン材料16を得た。

【0347】

（導電性素材の吸着）

得られた親／疎水性パターン材料 16 を、下記のようにして作製された正電荷 A g 分散液中に浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分な A g 分散液を除去し、300℃、1 時間加熱することにより、実施例 16 における導電性パターン材料 1 を作製した。

【0348】

〔正電荷を有する A g 粒子（導電性素材）の作製〕

過塩素酸銀のエタノール溶液（5 mM）50 ml にビス（1, 1-トリメチルアンモニウムデカノイルアミノエチル）ジスルフィド 3 g を加え、激しく攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウム溶液（0.4 M）30 ml をゆっくり滴下してイオンを還元し、4 級アンモニウムで被覆された銀粒子の分散液を得た。この銀粒子のサイズを電子顕微鏡で測定したところ、平均粒径は 5 nm であった。

【0349】

〔導電性回路の評価〕

得られた導電性パターン材料 1 の A g 微粒子吸着部分における表面導電性を 4 探針法にて測定したところ、 $10 \Omega/\square$ を示した。

【0350】

〔耐磨耗性の評価〕

得られた導電性パターン材料 1 の表面を水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復 150 回摺擦した。摺擦後に、透過型電子顕微鏡（JEOL JEM-200CX）にて、その表面を 10 万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様の表面が確認され、A g 微粒子の密着性が高いことが確認された。

【0351】

〔実施例 17〕

（重合開始層の形成）

膜厚 0.125 mm のポリイミドフィルム（製品名：カプトン、東レ・デュポン社製）を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液 F をロッドバー 18 番を用いて塗布し、110℃で 10 分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は 6.2 μ m であった。

【0352】

〔重合開始層塗布液 F〕

・ 上記特定重合開始ポリマー A	0.4 g
・ TDI（トリレン-2, 4-ジイソシアネート）	0.16 g
・ メチルエチルケトン（MEK）	1.6 g

【0353】

（グラフト重合）

得られた重合開始層を有する支持体を、アクリル酸水溶液（10 質量%）に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 1 kW 高圧水銀灯を使用し 10 分間露光を行った。

光照射後、得られた支持体をイオン交換水で良く洗浄し、アクリル酸がグラフトされてなる支持体を得た。そして、水 1 L、N-エチル-N'（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩 40 g、N-ヒドロキシスクシンイミド 6 g の溶液を調製し、そこに、前記アクリル酸がグラフトされてなる支持体を 1 時間浸漬し、エステル変換を行った。その後、更に、2-ニトロベンジルフェノール 6 g と反応させ、光分解性官能基（極性変換基）を有するポリマーからなる高分子化合物層を有する支持体を得た。

【0354】

（パターンの形成）

得られた高分子化合物層を、波長 400 nm の青色光を発するレーザ（ビーム径 20 μ m）にてパターン様に露光し、露光部を親水性に極性変換させて、親水性領域と疎水性領域とからなる親／疎水性パターン材料 17 を得た。

【0355】

（導電性素材の吸着）

得られた親／疎水性パターン材料 17 を、実施例 16 で使用した正電荷 A g 分散液中に

、浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分な A g 分散液を除去し、300℃、1 時間加熱することにより、実施例 17 における導電性パターン材料 2 を作製した。

【0356】

〔導電性回路の評価〕

得られた導電性パターン材料 2 の A g 微粒子吸着部分における表面導電性を 4 探針法にて測定したところ、20Ω/□を示した。

【0357】

〔耐磨耗性の評価〕

得られた導電性パターン材料 2 の表面を水で湿らせた布 (BEMCOT、旭化成工業社製) を用いて手で往復 150 回摺擦した。摺擦後に、透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-200CX) にて、その表面を 10 万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様の表面が確認され、A g 微粒子の密着性が高いことが確認された。

【0358】

〔実施例 18〕

(グラフト重合)

実施例 17 と同様の方法で作製された重合開始層が形成された支持体を、30 質量%のターシャリーブチルアクリレート溶液 (溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG)) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 1 kW 高圧水銀灯を使用し 15 分間露光を行った。

光照射後、得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、ターシャリーブチルアクリレートがグラフトされてなる高分子化合物層を有する支持体を得た。

【0359】

(グラフトポリマーパターンの形成)

得られた高分子化合物層に、下記の塗布溶液 3 を塗布した。塗膜の膜厚は 0.5 μm であった。

【0360】

〔塗布溶液 3〕

- | | |
|---------------------|--------|
| ・トリフェニルスルホニウムトリフラート | 0.05 g |
| ・メチルエチルケトン (MEK) | 1 g |

【0361】

得られた塗膜に、1 kW 高圧水銀灯を使用し 1 分間パターン様に露光し、露光部を親水性に極性変換させた後、更に、90℃、2 分間、後加熱を行った。その後、得られた膜をメチルエチルケトン (MEK) にて洗浄し、親水性領域と疎水性領域とからなる親/疎水性パターン材料 18 を得た。

【0362】

(導電性素材の吸着)

得られた親/疎水性パターン材料 18 を、実施例 16 で使用した正電荷 A g 分散液中に、浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分な A g 分散液を除去し、300℃、1 時間加熱することにより、実施例 18 における導電性パターン材料 3 を作製した。

【0363】

〔導電性回路の評価〕

得られた導電性パターン材料 3 の A g 微粒子吸着部分における表面導電性を 4 探針法にて測定したところ、100Ω/□を示した。

【0364】

〔耐磨耗性の評価〕

得られた導電性パターン材料 3 の表面を水で湿らせた布 (BEMCOT、旭化成工業社製) を用いて手で往復 150 回摺擦した。摺擦後に、透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-200CX) にて、その表面を 10 万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様の表面が確認され、A g 微粒子の密着性が高いことが確認された。

【0365】

〔実施例 19〕

(グラフト重合)

実施例 17 と同様の方法で作製された重合開始層が形成された支持体における該重合開始層上に、下記の塗布溶液 4 を塗布した。塗膜の膜厚は $0.8 \mu\text{m}$ であった。

【0366】

〔塗布溶液 4〕

・前記実施例 1 で用いた親水性ポリマー (P-1)	0.25 g
・水	5 g
・アセトニトリル	3 g

【0367】

(グラフトポリマーパターンの形成)

得られた塗膜に、1 kW 高圧水銀灯を使用し 30 秒間パターン様に露光し、その後、得られた膜を流水にて洗浄して、露光部に親水性ポリマーがグラフトされてなる、グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなる親/疎水性パターン材料 19 を得た。

【0368】

(導電性素材の吸着)

親/疎水性パターン材料 19 を、実施例 16 で使用した正電荷 A g 分散液中に、浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分な A g 分散液を除去し、 300°C 、1 時間加熱することにより、実施例 19 における導電性パターン材料 4 を作製した。

【0369】

〔導電性回路の評価〕

得られた導電性パターン材料 4 の A g 微粒子吸着部分における表面導電性を 4 探針法にて測定したところ、 $1 \Omega/\square$ を示した。

【0370】

〔耐磨耗性の評価〕

得られた導電性パターン材料 4 の表面を水で湿らせた布 (BEMCOT、旭化成工業社製) を用いて手で往復 150 回摺擦した。摺擦後に、透過型電子顕微鏡 (JEOL、JEM-200CX) にて、その表面を 10 万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様の表面が確認され、A g 微粒子の密着性が高いことが確認された。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 特殊な材料や化合物、また、高エネルギーを必要とすることなく、簡易な方法で、広範囲に応用可能な微細で鮮明なパターンを形成することのできるパターン形成方法を提供すること。このパターン形成方法を応用した画像形成方法や、パターン形成材料、平版印刷版を提供すること。

擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、支持体上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法を提供すること。

導電性素材の密着性が高く、高解像度で、断線がなく導通が安定している微細なパターンが得られ、応用範囲の広い、導電性パターンの形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、該重合開始層に、重合性基を有する化合物を接触させ、画像様にエネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、を有することを特徴とするパターン形成方法、該パターン形成方法を応用した画像形成方法、パターン形成材料、及び平版印刷版。

また、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、該重合開始層表面に極性基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成する工程と、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法。

更に、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、該重合開始層表面に極性基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成する工程と、該グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程と、を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-079009
受付番号	50400451713
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月23日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼210番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100079049
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】	100084995
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】	100085279
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿四丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】	100099025
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	福田 浩志

特願 2 0 0 4 - 0 7 9 0 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社